



Magnetokalorik kleiner Spinsysteme

Diplomarbeit in der AG
Theorie kondensierter Materie
Molekularer Magnetismus

Prof. Dr. Jürgen Schnack
Fakultät für Physik
Universität Bielefeld

vorgelegt von

Thomas Englisch

Betreuer:
Prof. Dr. Jürgen Schnack

Bielefeld, 29. April 2008

Danksagungen

Folgenden Personen möchte ich für Ihre Unterstützung und Hilfe unterschiedlicher Art während meines Studiums herzlich danken:

- Prof. Dr. Jürgen Schnack für seine gute Betreuung während der Diplomphase und dass er für mich und meine Fragen immer Zeit hatte, egal wie voll seine To-do-Liste war. Danke für all die Motivation und für die guten Vorlesungen. Danke für die Hilfe im privaten Bereich (unser Sohn David ist auch sehr dankbar) und für die Versorgung mit gesunden Vitaldrinks. Es war die mit Abstand beste Zeit des Studium.
- Prof. Dr. Friederike Schmid für ihre Hilfsbereitschaft, für die guten Vorlesungen, für die Vorlesungsskripte (!) und für die netten Prüfungen.
- Dr. Andreas Degenhard für seine langjährige Motivation, seine begeisternde Art Physik zu lehren und für seine Freundschaft.
- meinen Kollegen Christian Lang, Martin Höck und Stefan Leiding für das sehr hilfreiche Korrekturlesen dieser Diplomarbeit und für ihre sympathische Art sowie allen auf E5 für die angenehme Arbeitsumgebung.
- dem guten Geist von E5, Hanne Litschewski, für ihre fröhliche, motivierende Art und Hilfsbereitschaft.
- Frau Heide Forster und Frau Elke Siedlaczek für ihre nette, unkomplizierte und unbürokratische Art, die im Prüfungsamt sehr hilfreich sein kann.
- meinen Studienfreunden Daniel Fetting, Arne Wulf, Jawad Slied und Christian Voigt für die gemeinsamen Prüfungsvorbereitungen und Freizeitaktivitäten.
- ganz besonders möchte ich meinen Eltern, Großeltern und Geschwistern danken, die mich auf unterschiedlichste Art, u.a. auch wirtschaftlich, unterstützt haben.
- ganz besonders herzlich möchte ich meiner Frau Julienne Mabel danken für ihr Durchtragen besonders während der Diplomphase, für ihre Liebe und Geduld sowie für unseren kleinen Sohn David.

- mein tiefster Dank gilt dem lebendigen Gott, der Tote zum Leben wiedererwecken kann. Ihm verdanke ich mein Leben gleich in mehrfacher Hinsicht. Danke, dass Du meinem Leben Sinn und Ziel gegeben hast.
Dir widme ich diese Diplomarbeit.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Diplomarbeit selbständig verfasst habe, nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe und Zitate als solche gekennzeichnet habe.

Bielefeld, den 29. April 2008

Thomas Englisch

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	xiii
I Theoretische Grundlagen	1
1 Magnetismus	3
1.1 Das magnetische Moment	4
1.1.1 Definition	4
1.1.2 Die Magnetisierung und die Suszeptibilität	5
1.1.3 Klassische Betrachtungen und ihre Grenzen	6
1.2 Die Ursache für permanente magnetische Momente	7
1.2.1 Bahndrehimpuls und Spin	7
1.2.2 Magnetisches Moment eines freien Atoms	8
1.2.3 Magnetisches Moment eines Festkörpers	10
1.3 Zeeman-Splitting	10
1.4 Diamagnetismus	11
1.5 Paramagnetismus	12
1.6 Kollektiver Magnetismus	13
1.6.1 Ferromagnetismus	14
1.6.2 Antiferromagnetismus	15
1.6.3 Mathematische Modelle des kollektiven Magnetismus	16
2 Das Heisenberg-Modell	17
2.1 Heisenberg-Hamiltonian in Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes	18
2.2 Hilbertraum der Spins	18
2.3 Die Eigenwerte des Heisenberg-Hamiltonoperators	20
2.4 Symmetrien des Hamiltonians	22
2.4.1 Verhalten des Hamiltonians unter Drehungen	22
2.4.2 Verhalten des Hamiltonians unter Translationen	23
2.4.3 Unterräume des Hilbertraumes	23
2.5 Heisenberg-Hamiltonian bei Anwesenheit eines homogenen Magnetfeldes	24
2.6 Warum kleine Spinsysteme?	25

3	Magnetokalorik	27
3.1	Definition und geschichtlicher Abriss	27
3.2	Phasenübergänge	28
3.3	Adiabatische Temperaturänderung - Kühlrate	29
3.4	Der Carnot-Prozess	30
3.4.1	Carnot-Prozess des idealen Gases	31
3.4.2	Der magnetische Carnot-Prozess	33
3.5	Magnetokalorik in Abhängigkeit von der magnetischen Ordnung .	35
3.5.1	Der Paramagnet	35
3.5.2	Der Ferromagnet	37
3.5.3	Der Antiferromagnet	39
3.6	Bipartite und frustrierte Systeme	46
II	Magnetokalorik kleiner Spinsysteme	47
4	Einleitung	49
5	2 Spins	53
5.1	Dimer	53
6	3 Spins	63
6.1	Trimer	63
6.2	Trigon	65
6.3	Fazit	75
7	4 Spins	77
7.1	Tetramer und Tetragon	77
7.2	Tetraeder	79
7.3	Fazit	80
8	5 Spins	95
8.1	Pentagon	95
8.2	Bitetraeder	98
8.3	Fazit	99
9	7 Spins	109
9.1	Doppelter Tetraeder	109
9.2	Fazit	111
10	12 Spins	115
10.1	Auschnitt aus dem Kagomé	115
10.2	Ikosaeder	117
10.3	Fazit	118

III Zusammenfassung und Ausblick	121
11 Zusammenfassung und Ausblick	123
11.1 Zusammenfassung	123
11.2 Ausblick	126

Einleitung

Der Magnetokalorische Effekt [1, 2, 3] ist ein magneto-thermodynamisches Phänomen, bei dem zeitliche Veränderungen des Magnetfelds, z.B. sein periodisches Ein- und Ausschalten, eine Temperaturänderung in einer magnetischen Substanz bewirken. Ist die Temperaturänderung reversibel, so kann mit dieser Substanz ein magnetischer Carnot-Prozess realisiert werden.

Dieser Effekt wurde bereits 1881 von E. Warburg entdeckt, als jener eine Emission bzw. Absorption von Wärme in Eisen nachwies, das einem veränderlichen magnetischen Feld ausgesetzt war. Im Jahre 1905 zeigte Langevin den Kausalzusammenhang zwischen der Veränderung der Magnetisierung in einem Paramagneten und der daraus resultierenden reversiblen Temperaturänderung desselben. 1925 und 1926 veröffentlichten Debye and Giauque ihre Arbeiten über magnetische Kühlung bis in den Subkelvinbereich durch isotherme Magnetisierung und adiabatische Entmagnetisierung. Sie nutzten dabei die reversible Temperaturänderung paramagnetischer Salze und entdeckten somit einen magnetischen Carnot-Prozess [3].

Ein besonderes Interesse gilt heutzutage magnetischen Substanzen, die im Bereich der Zimmertemperatur kühlen, um effizientere und umweltschonende Kühlschränke und Klimaanlageanlagen bauen zu können, deren Prototypen u.a. am Risø National Laboratory an der Technical University of Denmark (DTU) entwickelt werden [4, 5]. Dies ist gerade aus Gründen des sehr aktuellen Umweltschutzes und der damit verbundenen politischen und technologischen Veränderungen von besonderem Interesse sowie großem wirtschaftlichen Potenzial.

Die in dieser Arbeit untersuchten antiferromagnetischen Spinsysteme weisen bzgl. ihrer magnetokalorischen Eigenschaften interessante physikalische Phänomene auf aufgrund derer sie konventionelle Tieftemperaturkühlungsverfahren im Subkelvinbereich revolutionieren könnten. Dies motiviert eine genauere Erforschung antiferromagnetischer Spinsysteme unterschiedlicher Spinquantenzahlen, unterschiedlicher Anzahl der Einzelspins sowie unterschiedlicher Anzahl der antiferromagnetischen Kopplungen zwischen den Einzelspins.

In dieser Arbeit untersuche ich ausschließlich kleine Spinsysteme, unter anderem deswegen, weil diese numerisch exakt, also ohne Ausweichen auf Näherungsverfahren, berechnet und eventuell als magnetische Moleküle realisiert werden können.

Da die Magnetokalorik das physikalische Gebiet des Magnetismus mit der

Thermodynamik verbindet, gebe ich im ersten Teil dieser Diplomarbeit zunächst eine kurze Einführung in die wesentlichen Aspekte des Magnetismus, des mathematischen Modells, das dieser Arbeit zugrunde liegt, sowie der Thermodynamik und der Magnetokalorik. Im zweiten Teil stelle ich meine Untersuchungen und meine Ergebnisse vor. Der dritte Teil beinhaltet eine Zusammenfassung meiner Ergebnisse sowie einen kurzen Ausblick.

Teil I

Theoretische Grundlagen

Kapitel 1

Magnetismus

Magnetismus ist ein Naturphänomen, das sich in der Reaktion der Materie auf ein äußeres Magnetfeld manifestiert. Je nach der magnetischen Eigenschaft eines Stoffes, kann ein äußeres Magnetfeld \vec{H} während seiner Wirkungsdauer diesen magnetisieren oder in diesem ein Gegenfeld induzieren, das seiner Ursache entgegenwirkt. Im ersten Fall spricht man vom Paramagnetismus (siehe Abschnitt 1.5) im zweiten Fall vom Diamagnetismus (siehe Abschnitt 1.4). Stoffe, deren Magnetisierung nach Abschalten des Magnetfeldes erhalten bleibt, werden in Ferro-, Ferri- und Antiferromagnete eingeteilt (Abschnitt 1.6 ff) [6](Seite 29 ff).

Magnetfelder selbst sind quellenfrei und werden durch Ströme \vec{j} und zeitlich veränderliche elektrische Felder \vec{E} erzeugt. Dieses Naturgesetz kann den Grundgleichungen des Elektromagnetismus, den Maxwell-Gleichungen 1.1, 1.2 und 1.3 entnommen werden. Für den materiefreien Raum, also im Vakuum, lauten sie: [7], [8](S.3):

$$\begin{aligned}\nabla \times \vec{E} + \frac{\partial}{\partial t} \vec{B} &= 0 \\ \nabla \cdot \vec{B} &= 0\end{aligned}\tag{1.1}$$

$$\frac{1}{\mu_0} \nabla \times \vec{B} = \vec{j} + \epsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} \vec{E}\tag{1.2}$$

$$\epsilon_0 \nabla \cdot \vec{E} = \rho$$

Betrachtet man die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in Materie, was in dieser Arbeit geschieht, so müssen die beiden inhomogenen Gleichungen geändert werden zu [7],[8](S.277):

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{j}_0 + \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}\tag{1.3}$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_0$$

Mit:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}\tag{1.4}$$

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M}\tag{1.5}$$

Der Index „0“ bei der Ladungsdichte ρ und bei der Stromdichte \vec{j} steht für freie, äußere Ladungen und freie Ströme [9](S.199). Die Größe \vec{j}_0 setzt sich additiv zusammen aus Leitungsstromdichte und Konvektionsstromdichte [7].

Im SI-Einheitensystem haben die in den Maxwell-Gleichungen vorkommenden physikalischen Größen die in der Tabelle 1.1 dargestellten Dimensionen.

Symbol	Name	SI-Einheit
\vec{E}	elektrisches Feld	V/m
\vec{D}	dielektrische Verschiebung	As/m^2
\vec{P}	elektrische Dipoldichte / elektr. Polarisation	As/m^2
\vec{H}	magnetisches Feld	A/m
\vec{M}	magnetische Dipoldichte / Magnetisierung	A/m
χ	magnetische Suszeptibilität	dimensionslos
\vec{B}	magnetische Induktion	$T = N/Am$
\vec{j}	Stromdichte	A/m^3
$\vec{\rho}$	Ladungsdichte	C/m^3
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums	$(\approx 8,854 \cdot 10^{-12}) As/Vm$
μ_0	Induktionskonstante	$(4\pi \cdot 10^{-7}) Vs/Am$
μ_B	Bohrsches Magneton	$(9,2740154 \cdot 10^{-24}) Am^2$
$\hbar = h/2\pi$	Planck'sches Wirkungsquantum	$(1,0545887 \cdot 10^{-34}) Js$

Tabelle 1.1: Ausgewählte physikalische Größen und Konstanten und ihre Einheiten

1.1 Das magnetische Moment

Die Abschnitte 1.1-1.5 basieren vorwiegend auf dem Lehrbuch [9](Kap. 1-3). Um allzu häufige Literaturhinweise desselben Buches mit einer anderen Seitennummer zu vermeiden, werde ich diese Quelle in den genannten Abschnitten nur an ausgewählten Stellen zitieren.

1.1.1 Definition

Betrachtet man ein um den Atomkern kreisendes Elektron der Ladung e^- , so verursacht diese Ladung aufgrund ihrer Kreisbewegung eine geschlossene Stromschleife mit der Stromdichte $\vec{j}(\vec{r})$. Diese wiederum verursacht für diesen „Kreisstrom“ ein magnetisches Moment:

$$\vec{\mu} = \frac{1}{2} \int d^3r [\vec{r} \times \vec{j}(\vec{r})]$$

Fließt ein Strom I längs einer ebenen Schleife S , mit der eingeschlossenen Fläche \vec{A} , so ergibt sich das dazugehörige magnetische Moment zu:

$$\vec{\mu} = I \cdot \oint_S d\vec{A}$$

Das so definierte magnetische Moment ist äquivalent einem magnetischen Dipol - dem magnetischen Analogon des elektrischen Dipols. Aufgrund der in der Natur fehlenden magnetischen Monopole ist das magnetische Moment die Grundgröße im Magnetismus der Materie. Da Elektronen auch eine Masse haben und somit auf ihrer Bahn um den Kern einen Drehimpuls besitzen, ist das magnetische Moment $\vec{\mu}$ stets an diesen Drehimpuls \vec{L} gekoppelt:

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{L}, \quad \text{mit: } \gamma = -\frac{g \mu_B}{\hbar} \quad (1.6)$$

Das sogenannte gyromagnetische Verhältnis γ ist dabei eine materialtypische Konstante und g der (teilchenspezifische) Landé-Faktor. Den Zusammenhang zwischen dem magnetischen Moment und dem Drehimpuls demonstrieren anschaulich der Einstein-de-Haas-Effekt und der Barnett-Effekt.

1.1.2 Die Magnetisierung und die Suszeptibilität

Makroskopische magnetische Körper bestehen aus einer riesigen Anzahl Atome ($\sim 10^{23}/\text{mol}$) mit ihren jeweiligen magnetischen Einzelmomenten. Die Magnetisierung \vec{M} ist definiert als dasjenige magnetische Moment $\vec{\mu}$ pro Volumeneinheit des Körpers, das vom magnetischen Feld \vec{H} induziert wurde. Es gilt also [7]:

$$\vec{\mu} = \int_V dV \vec{M}$$

Der Zusammenhang zwischen der Magnetisierung eines Stoffes und dem reinen¹ magnetischen Feld \vec{H} ist gegeben durch die magnetische Suszeptibilität des gegebenen Stoffes, einer Materialkonstante, die angibt, wie stark dieser magnetisiert werden kann:

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H} \quad (1.7)$$

$$\text{bzw.} \quad \chi = \frac{M}{H} \quad (1.8)$$

Für den Fall, dass die Suszeptibilität eine temperaturabhängige Größe ist, errechnet sie sich aus der Änderungsrate der Magnetisierung mit dem Feld:

$$\chi(T, H) = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \quad (1.9)$$

¹Das Feld \vec{H} ist eine Hilfskonstruktion, um die induzierten Ströme wegzurechnen, die aber im Experiment stets mitgemessen werden. Das Feld \vec{B} ist daher das praktisch messbare Feld. [7]

Da das Magnetfeld \vec{H} und die Magnetisierung \vec{M} im SI-System dieselben Einheiten haben (siehe Tabelle 1.1), ist die magnetische Suszeptibilität χ (im SI-System) dimensionslos. Sie ist allerdings nur für sogenannte lineare Materialien eine skalare Größe. Allgemein ist die Suszeptibilität ein Tensor, so z.B. im Fall doppeltbrechender Kristalle, wo sie ein Tensor zweiter Stufe ist [7]. Eine Linearität magnetischer Moleküle in diesem Sinne wird in dieser Diplomarbeit als Idealisierung vorausgesetzt. Das resultierende Gesamtfeld \vec{B} ist dann:

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0 (1 + \chi) \vec{H} = \mu_0 \mu_r \vec{H} \quad (1.10)$$

mit $\mu_r = (1 + \chi)$ der realtiven Permeabilität, einer materialspezifischen Konstante.

1.1.3 Klassische Betrachtungen und ihre Grenzen

Die Energie E des Systems mit magnetischem Moment $\vec{\mu}$ ist gegeben durch [7]:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (1.11)$$

Wegen des Vorzeichens ist E minimal, wenn sich das magnetische Moment parallel zum \vec{B} -Feld ausrichtet. Somit sollte die Energie E des Systems von \vec{B} abhängen. Will man nun die (klassische) Magnetisierung finden, die ja das vom Feld induzierte magnetische Moment pro Volumeneinheit ist, so sollte sie, aufgrund der Beziehung 1.11, proportional der Änderungsrate der Energie mit dem Feld sein [9](S.8). Andererseits wirkt auf ein geladenes Teilchen, wie z.B. ein Elektron, mit der Ladung q und Geschwindigkeit \vec{v} im \vec{B} -Feld die Lorentzkraft:

$$\vec{F} = q (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (1.12)$$

Dabei verrichtet das \vec{B} -Feld an der Ladung q die Arbeit:

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{r}$$

Mit $\vec{F} = q(\vec{v} \times \vec{B})$ ergibt sich die Änderungsrate der Arbeit zu:

$$\frac{dW}{dt} = q(\vec{v} \times \vec{B}) \cdot \underbrace{\frac{d\vec{r}}{dt}}_{\vec{v}} = 0 \quad (1.13)$$

Das bedeutet, da das \vec{B} -Feld nur Kräfte auf Ladungen ausübt, die orthogonal auf der Ausbreitungsrichtung der Ladungen stehen, kann es keine Arbeit verrichten, was wiederum bedeutet, dass die Energie des Systems - entgegen der ursprünglichen Annahme - nicht von dem auf die Ladung einwirkenden Magnetfeld abhängen kann. In einem System, in dem die Systemenergie nicht vom Magnetfeld abhängt, kann es wegen der Beziehung 1.11 keine Magnetisierung und wegen der Beziehung 1.13 kein permanentes magnetisches Moment geben. Das ist die Aussage des Bohr-von-Leeuwen-Theorems.

Ein alternativer Beweis für die Nichtexistenz eines klassischen permanenten magnetischen Moments und der Magnetisierung, ist die Betrachtung der Zustandssumme Z eines klassischen Systems [10](S.69) mit N Teilchen der Ladung q . Für Z gilt, mit $\beta = 1/k_B T$, k_B der Boltzmannkonstante und T der Temperatur:

$$Z \propto \int \int \cdots \int \exp\left(-\beta E(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\})\right) d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N d\vec{p}_1 \cdots d\vec{p}_N \quad (1.14)$$

$E(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\})$ ist die Energie der N Teilchen mit Ladung q , den Orten \vec{r}_i und Impulsen \vec{p}_i . Die Auswirkung des Magnetfeldes auf dieses System ist eine Verschiebung des Impulses eines jeden Teilchens um $q\vec{A}$, so dass alle N Impulse \vec{p}_i durch $(\vec{p}_i - q\vec{A})$ ersetzt werden. Dieses kann aber bei der Integration durch eine Verschiebung des Nullpunktes ersetzt werden. Somit ist die Zustandssumme und damit die freie Energie $F = -k_B T \ln Z$ vom Magnetfeld \vec{B} unabhängig, was wiederum bedeutet, dass die Magnetisierung gleich Null sein muss.

Die klassische Elektrodynamik - insbesondere durch die Maxwell Gleichungen - ist zwar in der Lage, das Wesen und die Ursache der magnetischen Felder zu erklären, nicht aber die magnetischen Eigenschaften der Materie, wie z.B. das Vorhandensein eines permanenten magnetischen Moments und damit der spontanen Magnetisierung der Materie. Denn nach dem Bohr-von-Leeuwen-Theorem kann ein klassisches System im thermischen Gleichgewicht kein magnetisches Moment haben. Magnetismus der Materie ist somit ein reiner Quanteneffekt [7].

1.2 Die Ursache für permanente magnetische Momente

1.2.1 Bahndrehimpuls und Spin

Im klassischen Modell wird der Gesamtdrehimpuls eines Elektrons einzig mit seiner Rotation um den Kern assoziiert. In der quantenmechanischen Beschreibung hängt der Gesamtdrehimpuls von zwei Drehimpulsen ab, dem Bahndrehimpuls und dem Spin.

1. **Bahndrehimpuls:** Die für Elektronen erlaubten Orbitale im Atom sind einerseits durch die Hauptquantenzahl n vorgegeben. Andererseits hängt der Elektronenzustand von weiteren Quantenzahlen ab, die die Eigenwerte des Bahndrehimpulsoperators \vec{L} sind²: der Nebenquantenzahl $l = 0, \dots, n - 1$ und der magnetischen Quantenzahl m_l , mit $-l \leq m_l \leq l$ [11](S.161 ff). Die beiden Quantenzahlen erhält man aus den Eigenwertgleichungen des Bahndrehimpulsoperators zum Eigenzustand $|l, m_l\rangle$:

$$\vec{L}^2 |l, m_l\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, m_l\rangle \quad (1.15)$$

$$L_z |l, m_l\rangle = \hbar m_l |l, m_l\rangle \quad (1.16)$$

²Die Tilde unter einer beliebigen Größe bedeutet, dass es sich dabei um einen Operator handelt.

Die Größe des Bahndrehimpulses ist also quantisiert und ergibt sich, in Einheiten von \hbar gemessen, zu $\sqrt{l(l+1)}$. Seine Komponente entlang einer festen Achse (hier o.B.d.A. die z-Achse) ist von der Größe m_l .

2. **Spin:** Zusätzlich zum Bahndrehimpuls besitzt ein Elektron (wie alle anderen Elementarteilchen, Atome und Moleküle) einen intrinsischen, von der Bewegung des Elektrons unabhängigen Drehimpuls, den Spin [11](S.231 ff), der durch den Spinoperator \vec{S} beschrieben wird. Seine Eigenwerte ergeben sich aus den Eigenwertgleichungen zum Eigenzustand $|s, m_s\rangle$:

$$\vec{S}^2 |s, m_s\rangle = \hbar^2 s(s+1) |s, m_s\rangle \quad (1.17)$$

$$S_z |s, m_s\rangle = \hbar m_s |s, m_s\rangle \quad (1.18)$$

Der Zustand eines Elektrons hängt somit auch von zwei weiteren Quantenzahlen ab: der Spinquantenzahl s , und der magnetischen Quantenzahl des Spins m_s , auch Projektionsquantenzahl genannt, mit:

$$-s \leq m_s \leq s \quad (1.19)$$

Für Fermionen ist s halbzahlrig und für Bosonen ganzzahlrig [11](S.444 ff). Bei Elektronen, die ja Fermionen sind ist $s = 1/2$ und damit wegen der Beziehung 1.19 $m_s = \pm 1/2$. In Einheiten von \hbar beträgt die Größe des Spins für ein beliebiges Teilchen $\sqrt{s(s+1)}$. Die Größe seiner Projektion entlang einer festen Achse, z.B. der z-Achse, ist m_s .

1.2.2 Magnetisches Moment eines freien Atoms

Der Gesamtdrehimpuls eines Elektrons im Atom setzt sich in der quantenmechanischen Beschreibung aus zwei sich gegenseitig beeinflussenden Komponenten zusammen: aus dem Bahndrehimpuls und dem Spin. Aus diesem Grund kann das magnetische Moment eines Elektrons im Atom, repräsentiert durch einen Operator $\vec{\mu}$, ebenfalls in zwei Anteile aufgeteilt werden: $\vec{\mu}_L$ und $\vec{\mu}_S$.

Ein magnetisches Moment, dessen Ursache der Bahndrehimpuls ist, errechnet sich aus dem Hamiltonoperator \tilde{H} eines Systems mit p Elektronen der Masse m_e , der Ladung $-e$ und dem Winkel θ_i zwischen dem Ort r_i des i -ten Elektrons und dem Magnetfeld \vec{B} durch eine Ableitung des Hamiltonians nach dem Magnetfeld [12](S.40 ff):

$$\vec{\mu} = \nabla_B \tilde{H} \quad (1.20)$$

$$\Rightarrow \vec{\mu}_L = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} - \left(\mu_B^2 \frac{m_e}{\hbar^2} \sum_{i=1}^p r_i^2 \sin^2 \theta_i \right) \vec{B} \quad (1.21)$$

Der erste Term von Gleichung 1.21 ist feldunabhängig und offenbart den Bahndrehimpuls der Elektronen als (eine) Ursache für das magnetische Moment des freien

Atoms. Dieser Summand repräsentiert das permanente magnetische Moment, das auch nach Abschalten des Feldes erhalten bleibt und zu Paramagnetismus führt (siehe Abschnitt 1.5).

Der zweite Term ist feldabhängig und verschwindet sobald das Feld abgeschaltet wird. Dieser zweite Summand repräsentiert ein induziertes Moment, da das Magnetfeld die Bewegung der Elektronen um den Kern beeinflusst und ein magnetisches Zusatzmoment induziert, das seiner Ursache entgegenwirkt. Dies führt zum Diamagnetismus (siehe Abschnitt 1.4). Das induzierte Moment liefert allerdings nur einen sehr geringen Beitrag zu $\vec{\mu}_L$ und ist nur messbar, wenn der permanente Anteil verschwindet.

Als zweite Komponente verursacht auch der Elektronenspin im Atom ein magnetisches Moment [12](S. 53):

$$\vec{\mu}_S = -g_S \frac{\mu_B}{\hbar} \cdot \vec{S} \quad (1.22)$$

mit g_S , dem Landé-Faktor des Spins, der für Elektronen $g_S = 2$ ist. Im Magnetfeld koppeln die beiden Momente $\vec{\mu}_L$ und $\vec{\mu}_S$ in der sogenannten Spin-Bahn-Kopplung [11](S.197 ff, 239 ff). Die Kopplung des magnetischen Bahn- und Spinnmoments führt zu einer Addition der zugehörigen Drehimpulse \vec{L} und \vec{S} zu einem Gesamtdrehimpuls \vec{J} mit der dazugehörigen Quantenzahl $j = |l \pm s|$. Das gesamte permanente magnetische Moment des Elektrons ist also:

$$\vec{\mu}_{Elektron} = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (1.23)$$

Aus den im Abschnitt 1.2.3 beschriebenen Gründen wird in dieser Arbeit nur der Spin und das dazugehörige magnetische Moment eine Rolle spielen.

Die Ursachen für die Existenz eines magnetischen Moments in einem freien Atom sind somit [7], [13](S. 456):

- der Spin der Elektronen
- ihr Bahndrehimpuls
- die durch ein äußeres Magnetfeld induzierte Änderung des Bahndrehimpulses der Elektronen

Die ersten beiden Punkte sind paramagnetische Beiträge zum magnetischen Moment und begründen somit die Existenz permanenter Momente. Der letzte Punkt ist der diamagnetische Beitrag zum magnetischen Gesamtmoment. Da volle Schalen im Atom aufgrund des Pauliprinzips³ [11](S.323) einen verschwindenden resultierenden Gesamtspin und Gesamtdrehimpuls haben, tragen ausschließlich die nicht vollständig gefüllten Schalen zu einem permanenten magnetischen Moment bei. Die Verteilung der Elektronen einer Schale auf ihre einzelnen Orbitale wird für den Grundzustand durch die Hund'schen Regeln [7] beschrieben.

³Fermionen, insbesondere Elektronen in derselben Energieschale, dürfen nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen. Somit ist eine Schale erst dann gefüllt, wenn alle für diese Schale möglichen Quantenzahl-Konstellationen ausgeschöpft sind.

1.2.3 Magnetisches Moment eines Festkörpers

Im Festkörper befinden sich die einzelnen Atome auf Gitterplätzen, gebunden durch kovalente bzw. bei Metallen durch metallische Wechselwirkung der Nachbaratome miteinander. Das Gitter ist dabei periodisch und weist i.A. eine bestimmte Symmetrie auf. Man spricht von einer Kristallstruktur [13](S.18). Das Wesen kovalenter Bindungen besteht darin, dass nächste Nachbarn Elektronen miteinander teilen und so für sich betrachtet Ionen sind. Im Falle metallischer Bindung können sich die Elektronen des Leitungsbandes sogar über den gesamten Festkörper frei bewegen. Das hat zur Folge, dass ein Atom, das von seinen Nachbarionen umgeben ist, ein stark inhomogenes elektrisches Feld, das sogenannte Kristallfeld [7], [13](S.467) spürt. Ist die Wechselwirkung der Elektronen eines Atoms mit dem Kristallfeld stark genug, so vertauschen \tilde{H} , \tilde{L}^2 , und \tilde{L}_z nicht mehr miteinander, wie das im Zentralfeld der Fall wäre, da das Kristallfeld die Symmetrie reduziert. Das Ergebnis ist, dass z.B. im Spezialfall der Ionen der Eisengruppe, die L-S-Kopplung weitgehend aufgehoben wird und der Erwartungswert von L_z : $\langle \tilde{L}_z \rangle \approx 0$ ist. Man spricht von Auslöschung des Bahndrehimpulses. Für diese Gruppe beeinflusst die Bindung der Atome im Festkörper diese so, daß der Bahndrehimpuls effektiv verschwindet und nur der Spin S zum Gesamtdrehimpuls J beiträgt [7], so dass gilt:

$$\vec{\mu}_{\text{Festkörper}} \propto \vec{S} \quad (1.24)$$

Die Beziehung 1.24 gibt dem im Kapitel 2 erklärten Heisenberg-Modell eine physikalische Grundlage. Dieses ist ein Modell, das die betrachteten Atome oder Moleküle auf ihre Spins reduziert und die verschiedenen Arten des Magnetismus als unterschiedliche Wechselwirkung dieser Spins untereinander beschreibt.

1.3 Zeeman-Splitting

Der Spin eines Elektrons ist durch einen Spinoperator \vec{S} und die dazugehörige Spinquantenzahl s charakterisiert. Diese genügen den im Abschnitt 1.2.1 aufgeführten Relationen 1.17 bis 1.19. Aus der letzteren folgt, dass der Spin in Ausbreitungsrichtung des Magnetfeldes quantisiert ist und genau $(2s + 1)$ verschiedene Werte annehmen kann, nämlich $m_s \hbar$ [9](S.10).

Für ein Elektron mit $s = 1/2$ bedeutet das, dass sein Spin wegen $m_s = \pm 1/2$ nur zwei Möglichkeiten hat sich im Magnetfeld auszurichten, das sich hier o.B.d.A. in z-Richtung ausbreiten soll (siehe Abb. 1.1). Dies wird häufig mit „Spin up“ bzw. „Spin down“ bezeichnet. Die Größe des Spins ergibt sich aus der Gleichung 1.17 zu: $\sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{3/4} \cdot \hbar$. Wegen der Beziehung 1.22 erfährt das magnetische Moment ähnlich wie auch der Spin eine Quantisierung in Richtung des Magnetfelds, hier in z-Richtung:

$$\mu_{\tilde{S}^z} = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \cdot m_s \hbar = -g \mu_B m_s \quad (1.25)$$

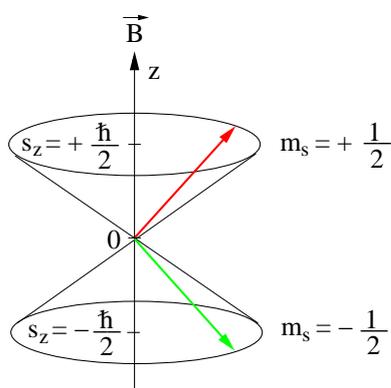


Abbildung 1.1: Die zwei möglichen Einstellmöglichkeiten des Elektronenspins im Magnetfeld, (eine semiklassische Darstellung aus [11], S.193)

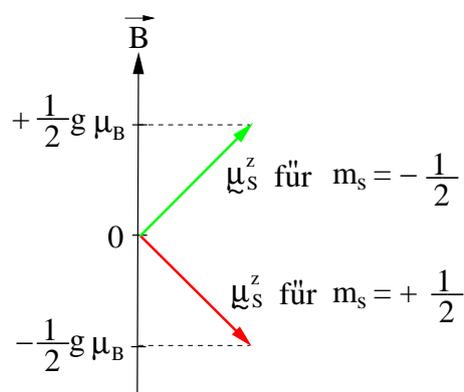


Abbildung 1.2: Das Verhalten des magnetischen Moments im Magnetfeld, (eine semiklassische Darstellung aus [11], S.211)

Die potenzielle Energie eines Elektrons, die sich aus der Ausrichtung seines magnetischen Moments im Magnetfeld ergibt und aus den Beziehungen 1.25 und 1.11 folgt, ist gleich:

$$E = g\mu_B m_s B \quad (1.26)$$

Die Energiedifferenz zwischen den beiden Niveaus (siehe Abb. 1.2) ergibt sich somit zu:

$$\Delta E = g\mu_B B = 2\mu_B B \quad (1.27)$$

Das Magnetfeld hebt die Entartung des energetischen Zustands auf und spaltet das ursprüngliche Energieniveau wegen der Beziehung 1.19 in Abhängigkeit von s in $(2s+1)$ sogenannte Zeeman-Niveaus auf. Diese Energierterme sind stets in B linear und haben jeweils die Steigung m_s .

In den Gleichungen 1.26 und 1.27 kürzt sich \hbar weg. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werde ich \hbar bei der Beschreibung des Spinoperators weglassen und damit diesen, das magnetischen Moment sowie ihre Eigenwerte in Einheiten von \hbar angeben. [9](S.10)

1.4 Diamagnetismus

Mit Hilfe der magnetischen Suszeptibilität (Gleichungen 1.8 bzw. 1.9), lassen sich die Erscheinungsformen des Magnetismus grob in drei Klassen einteilen, in:

Diamagnetismus, Paramagnetismus und „kollektiven“ Magnetismus.

Besitzt ein freies Atom bzw. ein Stoff (z.B. ein Festkörper) keine permanenten magnetische Momente, so handelt es sich um einen Diamagneten. Die Ursache für diamagnetisches Verhalten ist die Lenz'sche Regel [6](S. 29): Bei Vorhandensein

eines äußeren Magnetfeldes sind nämlich elektrische Ladungen stets bestrebt dieses im Innern eines Körpers abzuschirmen, indem der vom äußeren Magnetfeld induzierte Strom selbst ein Magnetfeld erzeugt, das seiner Ursache entgegenwirkt (siehe zweiter Summand der Gleichung 1.21). Aufgrund der gegenläufigen Richtungen der Magnetisierung \vec{M} und des äußeren Feldes \vec{B} , ist die Suszeptibilität χ_{Dia} eines Diamagneten negativ:

$$\chi_{Dia} = \frac{M}{H} < 0$$

Diamagnetismus tritt in allen Materialien auf, die einem Magnetfeld ausgesetzt werden. Es gibt aber Stoffe, die zusätzlich dazu ein - i.A. deutlich stärkeres - paramagnetisches Verhalten zeigen.

1.5 Paramagnetismus

Weist ein freies Atom bzw. ein Stoff permanente magnetische Momente auf (siehe Gleichung 1.23), die aber voneinander unabhängig sind, miteinander also nicht wechselwirken, so handelt es sich um einen Paramagneten. Die Momente richten sich in einem äußeren Magnetfeld so aus, dass sie es im Inneren des Paramagneten effektiv verstärken (abzüglich des im Magnetfeld immer vorhandenen diamagnetischen Anteils). Die Parallelstellung der Momente bzgl. des äußeren Feldes erniedrigt dabei die innere Energie des Systems. Thermische Fluktuationen wirken dem entgegen und lassen letztlich wegen der fehlenden Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten eines Paramagneten die mittlere Magnetisierung des Stoffes bei $B = 0$ verschwinden. Die Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen ist wegen der Beziehung 1.8 und der Parallelstellung des Magnetisierungs- und des Magnetfeldvektors stets positiv. [6](S.29 f).

Die permanenten magnetischen Momente des Paramagneten können von an bestimmten Gitterplätzen lokalisierten Atomen oder Ionen bzw. genauer gesagt von den Gesamtdrehimpulsen ihrer Elektronen, verursacht werden - das führt zu Langevin- oder zu Van-Vleck-Paramagnetismus und beschreibt das magnetische Verhalten der Isolatoren. Die Momente können aber auch von itineranten Leitungselektronen eines metallischen Festkörpers generiert sein - das führt zu Pauli-Spin-Paramagnetismus [6](S.177).

Langevin-Paramagnetismus: wird von lokalisierten magnetischen Momenten verursacht, die aus irgendeiner inneren, nur teilweise gefüllten Elektronenschale resultieren. Das kann z.B. die 3d-Schale sein (Übergangsmetalle), die 4f-Schale (Seltene Erden) oder die 5f-Schale (Aktinide). Die Suszeptibilität (siehe Abb. 1.4) ist in diesem Fall temperaturabhängig und erfüllt für hohe Temperaturen das Curie-Gesetz [6](S.30 und 200 ff):

$$\chi_{Langevin} = \chi(T) = \frac{C}{T}$$

mit C , der Curie-Konstanten [14](S.141).

Van-Vleck-Paramagnetismus: wird von lokalisierten magnetischen Momenten verursacht, bei denen die dazugehörigen Elektronen in einer Schale platziert sind, die gerade um ein Elektron weniger als halbgefüllt ist. Das bedeutet, dass der Gesamtdrehimpuls und somit das magnetische Moment im Grundzustand gleich Null sind. Im angeregten Zustand, der bei von Null verschiedenen Temperaturen von einigen Elektronen immer erreicht wird, trägt somit ein nicht verschwindendes magnetisches Moment zum paramagnetischen Verhalten bei. Dieser Beitrag ist i.A. sehr gering und die magnetische Suszeptibilität (siehe Abb. 1.4) ist temperaturunabhängig. [6](S.216 ff)

Pauli-Paramagnetismus: wird durch die permanenten magnetischen Spinmomente aus Gleichung 1.22 der angeregten Leitungselektronen verursacht, von denen jedes $1\mu_B$ mit sich führt. Die Suszeptibilität ist wegen des Pauli-Prinzips [12](S.297) temperaturunabhängig und verglichen mit den beiden vorigen Suszeptibilitäten sehr klein und wird um den noch hinzu zu addierenden diamagnetischen Beitrag vermindert, der aus der Ablenkung der Elektronen durch das Magnetfeld resultiert. (siehe Abb. 1.4) [6](S.179 ff).

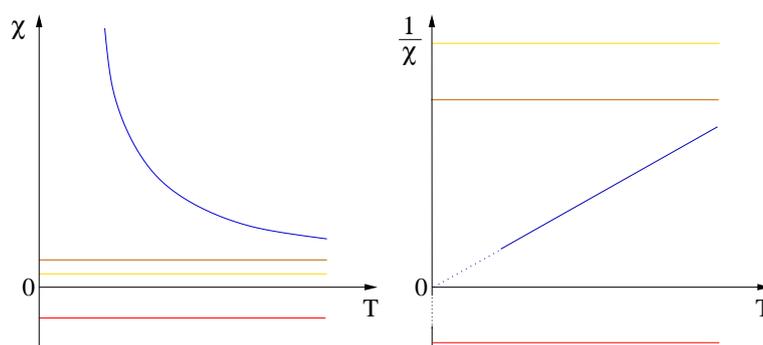


Abbildung 1.3: Qualitative Darstellung charakteristischer magnetischer Suszeptibilitäten von diamagnetischen und paramagnetischen Substanzen im Fall von Langevinschen Paramagnetismus (blau), Van Fleckschen Paramagnetismus (braun), Paulischen Paramagnetismus (gelb) und Diamagnetismus (rot). (aus [13], S.456)

1.6 Kollektiver Magnetismus

Wechselwirken die magnetischen Momente der Atome oder Ionen eines Festkörpers miteinander, so können diese Wechselwirkungen unterschiedliche Arten von magnetischen Grundzuständen zur Folge haben. Es gibt diesbezüglich mehrere Realisierungsmöglichkeiten die magnetischen Momente im Grundzustand zu ordnen [9](S.85 ff). Im Rahmen dieser Diplomarbeit möchte ich nur auf zwei Arten des kollektiven Magnetismus [6](S.31 f) eingehen.

Ferromagnetismus : Die magnetischen Momente sind im Grundzustand parallel ausgerichtet: $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$

Antiferromagnetismus : Die magnetischen Momente weisen im Grundzustand paarweise unterschiedliches Vorzeichen auf bzw. die eingeschlossenen Winkel zwischen den Spins sind ungleich Null. Dies kann durch eine exakte Antiparallelstellung der Spins realisiert werden: $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ (Neél-Ordnung bei bipartiten Systemen) oder durch eine andere, nicht triviale Ausrichtung der Spins (frustrierte Systeme). Dies wird im Kapitel 3.6 näher erläutert.

Die magnetische Suszeptibilität ist in beiden Fällen eine Funktion des Magnetfeldes und der Temperatur und ist häufig von einer „Vorbehandlung“ der ferro- bzw. antiferromagnetischer Substanz abhängig. Ihre Charakteristik lässt sich durch die rein quantenmechanische „Austauschwechselwirkung“ [6](S.225 ff) zwischen permanenten magnetischen Dipolen erklären. Daraus resultiert auch die Existenz einer kritischen Temperatur T_k , unterhalb der sich eine sogenannte spontane Magnetisierung der jeweiligen Substanz einstellt⁴ [6](S.31).

1.6.1 Ferromagnetismus

Die kritische Temperatur eines Ferromagneten heißt Curie-Temperatur $T_k = T_C$. Im Bereich $0 \leq T \leq T_C$ haben die permanenten Momente eine gemeinsame Vorzugsrichtung und es tritt eine spontane Magnetisierung des Ferromagneten ein.

Im Grundzustand, also bei $T = 0$ und ohne äußere Felder, sind alle Momente parallel ausgerichtet, dies nennt man die ferromagnetische Sättigung [15](S. 91). Für höhere Temperaturen im Bereich $0 \leq T \leq T_C$ entstehen im Ferromagneten mikroskopisch kleinen Volumina V_i unterschiedlich orientierter Teilmagnetisierung \vec{M}_i , den Domänen bzw. Weiss-Bezirken [13](S.513). Diese Magnetisierungen \vec{M}_i können sich unter Umständen im statistischen Mittel gegenseitig aufheben, so dass der Ferromagnet aus makroskopischer Sicht unmagnetisiert erscheint oder zumindest die resultierende Gesamtmagnetisierung des betrachteten Ferromagneten deutlich geringer ist, als seine temperaturabhängige Sättigungsmagnetisierung [13](S.489). Eine solche Sättigungsmagnetisierung wird durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes erreicht und bleibt aufgrund der Wechselwirkung der magnetischen Momente untereinander zum großen Teil auch dann bestehen, wenn der Ferromagnet keinem Feld mehr ausgesetzt ist.

Die quantenmechanische Ursache für die Wechselwirkung der Momente untereinander ist die Austauschwechselwirkung [6](S.225 ff) der atomaren Gesamtdrehmomente (im Spezialfall der Eisengruppe: der Spins), die den Einfluss des Pauli-Prinzips [6](S.237) und der Coulomb-Abstoßung auf das Energieniveau eines Elektronenzustands berücksichtigt. Die begünstigte Spinordnung in einem beliebigen Fermionensystem hängt nämlich vom konkreten Verlauf der jeweiligen Wellenfunktion ab und im Ferromagneten ist es die Parallelausrichtung der Spins, die energetisch bevorzugt wird (siehe auch [12], S.297).

⁴Eine nicht von außen erzwungene Ausrichtung der magnetischen Dipole.

Oberhalb der Curie-Temperatur wird die Wechselwirkung der einzelnen Spins bzw. der magnetischen Momente und somit die magnetische Ordnung aufgebrochen und der Ferromagnet geht in einem Phasenübergang zweiter Ordnung in einen Paramagneten über [6](S.233 ff). Die Curie-Temperatur kann also als ein Maß angesehen werden, wie stark die Kopplung der Momente ist und ist somit materialspezifisch [6](S.229). Die magnetische Suszeptibilität des Ferromagneten (siehe Abb. 1.4) gehorcht für Temperaturen $T \gg T_C$ dem Curie-Weiß-Gesetz [15](S.91):

$$\chi(T) = \frac{C}{T - T_C} \quad (1.28)$$

1.6.2 Antiferromagnetismus

Die kritische Temperatur, die die paramagnetische Phase von der antiferromagnetischen abgrenzt, ist die sogenannte Néel-Temperatur $T_k = T_N$. Die genau antiparallele Ausrichtung der Spins im Grundzustand, die für eindimensionale antiferromagnetische Modellsysteme immer konstruiert werden kann, wird Néel-Ordnung bezeichnet [7]. In diesem Fall ist die Gesamtmagnetisierung des Antiferromagneten gleich Null. Für Temperaturen $T \gg T_N$ gehorcht die magnetische Suszeptibilität eines Antiferromagneten (siehe Abb. 1.4) der Beziehung [6](S.32), [15](S.91):

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \Theta} \quad (1.29)$$

mit Θ , der paramagnetischen Curie-Temperatur, die in der Regel negativ ist. [15](S.91)

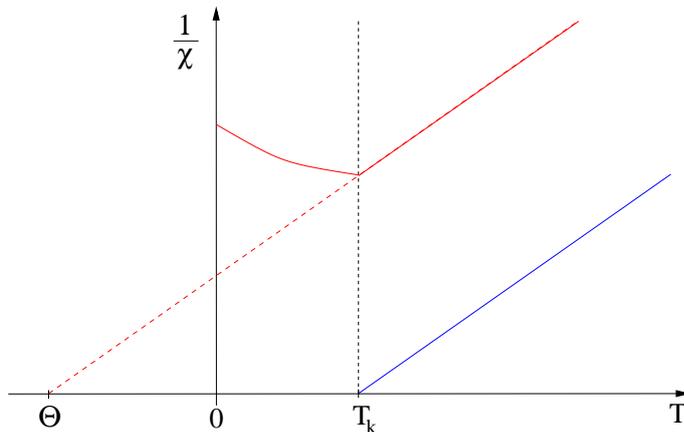


Abbildung 1.4: Charakteristisches Verhalten der inversen magnetischen Suszeptibilität eines Ferromagneten (blau) und der eines Antiferromagneten (rot). T_k steht stellvertretend für die jeweilige kritische Temperatur und ist für antiferromagnetische und ferromagnetische Systeme i.A. nicht gleich und zudem materialspezifisch. (aus [6], S.30 und 32)

1.6.3 Mathematische Modelle des kollektiven Magnetismus

Die permanenten magnetischen Momente können, wie beim Paramagneten auch, lokalisiert sein. Dies ist z.B. bei Gd , EuO oder Rb_2MnCl_4 der Fall. Oder sie können itinerant sein, wie beispielsweise bei Fe , Co oder Ni [6](S.31). Wie beim Paramagneten unterscheidet man deshalb den Magnetismus der Metalle und der Isolatoren. [6](S.226 ff)

Magnetismus der Metalle: hier unterscheidet man wiederum zwischen:

Bandmagnetismus: dieselben Bandelektroden die für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich sind, sind es auch für den Magnetismus. Die Austauschwechselwirkung bei Temperaturen $T < T_C$ verursacht eine spinabhängige Bandverschiebung und damit eine Spinvorzugsrichtung der Bandelektroden. [6](S.227 f). Das diese Klasse beschreibende Modell ist das **Hubbard-Modell**.

„lokalisierten“ Magnetismus: die Elektrische Leitfähigkeit und der Magnetismus werden von verschiedenen Elektronengruppen getragen. Das dazugehörige Modell ist das **s-f-(s-d) Modell**.

Magnetismus der Isolatoren: der Magnetismus wird von an festen Gitterplätzen eines Festkörpers lokalisierten Momenten verursacht, die aus einer unvollständig gefüllten Elektronenschale stammen. Das Modell, das diese Klasse beschreibt und meiner Diplomarbeit zugrundeliegt, ist das **Heisenberg-Modell** [6](S.226 f).

Kapitel 2

Das Heisenberg-Modell

Das Heisenberg-Modell ist eins der am intensivsten untersuchten und am besten verstandenen Modelle des Magnetismus. Es setzt permanente, lokalisierte magnetische Momente in einem Festkörper voraus, die über einen „Austauschmechanismus“ miteinander wechselwirken und eignet sich deshalb besonders gut zur Beschreibung des Magnetismus der Isolatoren. Der im vorigen Abschnitt erwähnte „lokalisierte“ Magnetismus der Metalle kann durch dieses Modell ebenfalls beschrieben werden, für den Fall, dass man ausschließlich ihre magnetischen Eigenschaften untersuchen will. [16](S.59 f)

Im Heitler-London-Verfahren [6](S.242 ff) lässt sich bei der Berechnung der Grundzustandsenergie eines Zwei-Elektronen-Systems mit Hilfe eines Variationsansatzes zeigen, dass diese von drei Größen abhängt:

- von dem „Überlapp-Integral“, das den Abstand der beiden Atomkerne berücksichtigt
- von dem „Coulomb-Integral“, das die Coulombabstoßung zwischen den Elektronen berücksichtigt, und
- von dem „Austausch-Integral“, der die Forderung des Pauli-Prinzips berücksichtigt, dass nämlich die Matrixelemente der elektrostatischen Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen mit total antisymmetrisierten Wellenfunktionen zu bilden sind. Bestimmte Matrixelemente entsprechen dabei einem „Austausch“ der Indizes von identischen Teilchen, die Elektronen als Fermionen ja sind.

Der Heisenberg-Hamiltonian ist als ein effektiver „Austausch“-Operator zu verstehen, da er die beschriebenen, durch das Pauli-Prinzip geforderten Folgen für ein Zwei-Elektronen-System auf N Mehrelektronenatome (und damit Festkörper) verallgemeinert. Die Spin-Spin-Wechselwirkung, realisiert durch das Skalarprodukt von Spinpaaren $\vec{s}(i) \cdot \vec{s}(j)$ und angewendet auf entsprechende Spinzustände, „simuliert“ den Beitrag der Austausch-Matrixelemente der Coulomb-Wechselwirkung, die für die spontane Magnetisierung verantwortlich sind. Die

Wechselwirkung selbst („Austausch-Integral“) wird durch eine Matrix J_{ij} dargestellt. [6](S.225-250)

Da die einzigen Freiheitsgrade dieses Modells dreidimensionale Spinoperatoren sind, werde ich im Folgenden nur von Spins oder Einzelspins reden, auch wenn eigentlich Teilchen gemeint sind.

2.1 Heisenberg-Hamiltonian in Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes

Der Hamiltonoperator \tilde{H} für den magnetfeldfreien Fall ist definiert als [16](S.60), [9](S.76), [7]:

$$\tilde{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{s}(i) \cdot \vec{s}(j) = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{s}(i) \cdot \vec{s}(j) \quad (2.1)$$

Das Vorzeichen ist Konvention. $\sum_{\langle i,j \rangle}$ drückt eine Summierung über die nächsten Nachbarn aus (nächste Nachbarn Wechselwirkung) und Vermeidung einer Doppelzählung der Spinpaare [9](S.76). $\vec{s}(i)$ und $\vec{s}(j)$ sind im Gegensatz zum Ising-Modell, in dem man nur eindimensionale Spins betrachtet, räumliche Vektor-Operatoren des i-ten bzw. des j-ten Elements des betrachteten Spinsystems. Der so definierte Hamiltonian ist isotrop. Die oben erwähnte Wechselwirkung bzw. Kopplung zwischen den Spins und somit zwischen den magnetischen Momenten, wird durch eine (in dieser Arbeit) symmetrische Matrix J_{ij} beschrieben deren Hauptdiagonalelemente alle Null sind. Die Nichtdiagonalelemente sollen für ein gegebenes i und j gleich 1 sein, falls zwischen dem i-ten und dem j-ten Element eine ferromagnetische Kopplung besteht sowie gleich -1, falls diese antiferromagnetischer Natur ist [7]. Für ein antiferromagnetisches Spindreieck beispielsweise ergibt sich die Wechselwirkungsmatrix J_{ij} zu:

$$\begin{pmatrix} 0 & -1 & -1 \\ -1 & 0 & -1 \\ -1 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

2.2 Hilbertraum der Spins

Der mathematische Rahmen, in dem quantenmechanische Zustände beschrieben werden, ist der Hilbertraumformalismus [17](S.126). Einem quantenmechanisch zu beschreibenden Objekt, wie z.B. einem Atom im magnetischen Molekül, das im Sinne des Heisenberg-Modells auf seinen Spin reduziert werden kann, der Spinquantenzahl s und der magnetischen Quantenzahl m_s wird der Hilbertraumvektor $|s, m\rangle$ zugeordnet. Damit ist der Zustand dieses Objekts (für die Betrachtungen dieser Arbeit) vollständig beschrieben. Die zugehörige Orthonormalbasis [7, 1]

$$B_i(\mathcal{H}_S(i)) = \{|s(i), m(i)\rangle\}, \quad \text{mit: } i \in \{1, \dots, N\}$$

spannt den Hilbertraum $\mathcal{H}_S(i)$ auf mit [7]:

$$\dim(\mathcal{H}_S(i)) = (2s + 1) \quad (2.2)$$

Wechselwirken nun N Spins miteinander, die jeweils durch Hilbertraumvektoren aus N verschiedenen Hilberträumen $\mathcal{H}_S(i)$ beschrieben werden, so ergibt sich der Gesamthilbertraum aus dem Tensorprodukt der Einzelhilberträume:

$$\mathcal{H}_S = \mathcal{H}_S(1) \otimes \mathcal{H}_S(2) \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_S(N)$$

Eine Basis, die \mathcal{H}_S aufspannt, ist die Produktbasis:

$$\begin{aligned} |s(1), m(1)\rangle \otimes |s(2), m(2)\rangle \otimes \cdots \otimes |s(N), m(N)\rangle &= \\ = |s(1), m(1); s(2), m(2); \dots; s(N), m(N)\rangle &= |m(1), m(2), \dots, m(N)\rangle \end{aligned}$$

Die Dimension des Produktraumes \mathcal{H}_S wächst mit der N-ten Potenz [7, 1]:

$$\dim(\mathcal{H}_S) = \prod_{i=1}^N (2s(i) + 1) = (2s + 1)^N \quad (2.3)$$

Da die Einzelspinoperatoren $\vec{s}(i)$ Drehimpulse sind, ist der Gesamtspinoperator

$$\vec{S} = \vec{s}(1) \otimes \vec{s}(2) \otimes \cdots \otimes \vec{s}(N)$$

ebenfalls ein Drehimpuls und unterliegt somit den gleichen Kommutatorrelationen und gleichen Eigenwertgleichungen wie die Einzelspinoperatoren (siehe Gleichungen 1.17 und 1.18). In Einheiten von \hbar gemessen (siehe Ende Abschnitt 1.3) gilt

$$\vec{S}^2 |S, M\rangle = S(S + 1) |S, M\rangle \quad (2.4)$$

$$S_z |S, M\rangle = M |S, M\rangle \quad \text{mit : } M = -S, -S + 1, \dots, S \quad (2.5)$$

Betrachtet man ein System von zwei Einzelspins, so gilt für die Gesamtspinquantenzahl S (siehe Abb. 2.1) [7]

$$|s(1) - s(2)| \leq S \leq s(1) + s(2) \quad (2.6)$$

Dabei ist $|SM\rangle$ Eigenzustand der Spinoperatoren \vec{S}^2 sowie S_z und Orthonormalbasis des Produkthilbertraums \mathcal{H}_S . Der Basiswechsel von der alten Basis auf die neue ist gegeben durch die Clebsch-Gordon-Koeffizienten¹ [18](S.211),[7]:

$$\underbrace{|SM\rangle}_{\text{neue Basis}} = \sum_{m_1, m_2} \underbrace{|s_1 m_1; s_2 m_2\rangle}_{\text{alte Basis}} \underbrace{\langle s_1 m_1; s_2 m_2 | SM \rangle}_{\text{Clebsch-Gordon Koeffizienten}} \quad (2.7)$$

Das Skalarprodukt $\vec{s}(i) \cdot \vec{s}(j)$ aus Gleichung 2.1 beschreibt somit zusammen mit der Kopplungskonstante \tilde{J} eine Wechselwirkung zweier Spinoperatoren aus zwei unterschiedlichen Hilberträumen $\mathcal{H}_S(i)$ und $\mathcal{H}_S(j)$ [7].

Der Heisenberg-Hamiltonian erweist sich dadurch, wie am Anfang von Kapitel 2 beschrieben, als effektiver „Austausch“-Operator [6](S.246), indem er effektiv ein N-Spin-System beschreibt, obwohl er lediglich die Summe der Wechselwirkungen von jeweils zwei nächsten Nachbarspins berücksichtigt.

¹Aus technischen Gründen nehme ich für die folgende Formel eine Bezeichnungsänderung vor: s_i ist gleichbedeutend mit $s(i)$ und m_i ist gleichbedeutend mit $m(i)$.

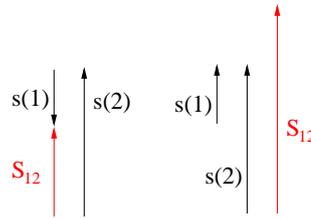


Abbildung 2.1: Die Spinaddition, aus [7]

2.3 Die Eigenwerte des Heisenberg-Hamiltonoperators

Wie findet man für ein System mit zwei gleichen Einzelspins $\vec{s}(1)$ und $\vec{s}(2)$ die Eigenwerte von \tilde{H} ? [7] Es gilt nach (2.1):

$$\tilde{H} = -J_{12} \vec{s}(1) \cdot \vec{s}(2)$$

Betrachtet man das obige Skalarprodukt der miteinander vertauschenden Spins als einen Teil der binomischen Formel [7]

$$(\vec{s}(1) + \vec{s}(2))^2 = \vec{s}^2(1) + 2 \vec{s}(1) \cdot \vec{s}(2) + \vec{s}^2(2)$$

mit

$$\underbrace{(\vec{s}(1) + \vec{s}(2))^2}_{\vec{S}^2} = \vec{S}^2$$

so ergibt sich für das Skalarprodukt der beiden Spins:

$$\vec{s}(1) \cdot \vec{s}(2) = \frac{1}{2} \left(\vec{S}^2 - \vec{s}^2(1) - \vec{s}^2(2) \right) \quad (2.8)$$

Legt man nun den weiteren Überlegungen die Eigenwertgleichungen 1.17 und 2.4 der Operatoren \vec{s}^2 bzw. \vec{S}^2 zugrunde, so ergeben sich die Eigenwerte des Heisenberg-Hamiltonians wegen $s(1) = s(2)$ und $J_{ij} = J$ wie folgt:

$$\begin{aligned} \tilde{H}|SM\rangle &= -\frac{1}{2} J \left(\vec{S}^2 - \vec{s}^2 - \vec{s}^2 \right) |SM\rangle \\ &= -\frac{1}{2} J (S(S+1) - s(s+1) - s(s+1)) |SM\rangle \quad (2.9) \end{aligned}$$

Sind die beiden Einzelspins bekannt, so können die Quantenzahl S aus der Beziehung 2.6 und damit alle Eigenwerte von \tilde{H} berechnet werden.

Dieser Lösungsweg, das Skalarprodukt der Spins als einen Teil der binomischen Formel zu betrachten, kann auch für größere Spinsysteme genutzt werden, vorausgesetzt die Bildung einer quadratischen Ergänzung ist möglich. In diesem Fall sind die Energieeigenwerte eine quadratische Funktion von S des Typs:

$$E = \alpha \cdot S(S+1) + \beta \quad \text{mit: } \alpha \text{ und } \beta = \text{Konstanten}$$

Der Heisenberg-Hamiltonian lässt sich mittels der Auf- und Absteigeoperatoren umformulieren [16](S.61), [7, 1]. Für diese gilt:

$$\begin{aligned}\underline{s}^\pm(i) &= \underline{s}_x(i) \pm i \underline{s}_y(i) \\ \underline{S}^\pm &= \underline{S}_x \pm i \underline{S}_y = \sum_{i=1}^2 \underline{s}^\pm(i)\end{aligned}\quad (2.10)$$

Da für das Skalarprodukt der beiden Spinoperatoren gilt

$$\vec{s}(1) \cdot \vec{s}(2) = s_z(1)s_z(2) + s_x(1)s_x(2) + s_y(1)s_y(2)$$

folgt daraus

$$\vec{s}(1) \cdot \vec{s}(2) = s_z(1)s_z(2) + \frac{1}{2} \left(s^+(1)s^-(2) + s^-(1)s^+(2) \right)$$

und damit für das Heisenbergmodell allgemein, also für beliebige i und j

$$\underline{H} = \underbrace{- \sum_{ij} J_{ij} \underline{s}_z(i) \underline{s}_z(j)}_{\text{diagonaler Anteil}} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \left(s^+(i) s^-(j) + s^-(i) s^+(j) \right)}_{\text{Wechselwirkungs-Anteil}} \quad (2.11)$$

Diese Formulierung des Hamiltonians [6](S.61) bietet insbesondere für die Berechnung der nicht-diagonalen-Matrixelemente einige Vorteile, denn hat man einen Eigenzustand $|sm\rangle$ zum festen s , so kann man die restlichen Eigenzustände zum jeweiligen s durch die Auf- und Absteigeoperatoren erhalten. Die Eigenwerte E des Hamiltonians

$$\underline{H} |sm\rangle = E |sm\rangle \quad (2.12)$$

sind dabei wegen der Relation 1.19 $(2s + 1)$ -fach in m entartet.

Die Operatoren \underline{s}^+ und \underline{s}^- wirken auf einen Basiszustand [7]:

$$\underline{s}^\pm |sm\rangle = \hbar \sqrt{(s \mp m)(s \pm m + 1)} |sm \pm 1\rangle \quad (2.13)$$

Das bedeutet für die Minima der Quantenzahlen $m(i)$, dass der Absteigeoperator $\underline{s}^-(i)$ in einem Basiszustand, der an der i -ten Stelle bereits das kleinstmögliche $m(i)$ hat, den Wert von $m(i)$ nicht mehr um 1 erniedrigen kann und einen solchen Zustand vernichtet. Dasselbe gilt für den Aufsteigeoperator $\underline{s}^+(i)$ und einen Zustand, der an der i -ten Stelle das größtmögliche $m(i)$ hat.

Im Falle eines Systems mit beliebiger Anzahl von Einzelspins mit jeweils $s = 5/2$ bedeutet das beispielsweise für den i -ten Einzelspin:

$$|\dots, m_{Max}(i), \dots\rangle = |\dots, \underbrace{+\frac{5}{2}}_{i\text{-te Stelle}}, \dots\rangle$$

$$|\dots, m_{Min}(i), \dots\rangle = |\dots, \underbrace{-\frac{5}{2}}_{i\text{-te Stelle}}, \dots\rangle$$

$$\underline{s}^+(i) |\dots, m_{Max}(i), \dots\rangle = 0 \quad (2.14)$$

$$\underline{s}^-(i) |\dots, m_{Min}(i), \dots\rangle = 0 \quad (2.15)$$

Die Eigenwertgleichung des Heisenberg-Hamiltonians aus Gleichung 2.11 kann in zwei Teile aufgeteilt werden [7], [6](S.61):

- den diagonalen Teil, der besonders einfach zu lösen ist, da er nach 2.5 als Eigenwerte (in Einheiten von \hbar) gerade die $m(i)$ liefert und den Eigenvektor unverändert läßt. Dieser Anteil betrachtet nur eindimensionale Spins (hier in z-Richtung) und entspricht somit dem Ising-Modell. In der Matrixdarstellung in der Basis $|sm\rangle$ liefert dieser Teil die Matrixelemente der Hauptdiagonalen.
- den Wechselwirkungs-Teil, der zusätzliche Wurzelterme liefert und neue Zustände erzeugt bzw. Zustände vernichtet. Dieser Anteil ist zweidimensional (hier in x- und y-Richtung) und entspricht dem XY-Modell. In der Matrixdarstellung liefert dieser Teil die nichtdiagonalen Matrixelemente. Da \tilde{H} hermitesch ist und damit die darstellende Matrix im reellen Fall symmetrisch ist, gilt für die nichtdiagonalen Matrixelemente: $H_{ij} = H_{ji}$.

In dieser Form ist der Heisenberg-Hamiltonian besonders gut geeignet, um seine Eigenwerte numerisch mittels eines geeigneten Algorithmus vom Computer berechnen zu lassen.

2.4 Symmetrien des Hamiltonians

Der Hamilton-Operator besitzt gewisse Symmetrien. Ihr Verständnis kann bei der Diagonalisierung von \tilde{H} sowie der Eigenwertberechnung genutzt werden. Die Dimension des betrachteten Hilbertraumes und damit der Hamiltonmatrix nimmt mit der N-ten Potenz des Spins zu (siehe. Gleichung 2.3). Die Ausnutzung der Symmetrien von \tilde{H} kann das zu lösende Problem deutlich reduzieren [7].

2.4.1 Verhalten des Hamiltonians unter Drehungen

Der Heisenberg-Hamiltonian aus Gleichung 2.1 hängt wegen des Skalarproduktes $\vec{s}(i) \cdot \vec{s}(j)$ der beiden Spins nur von ihrem Relativwinkel ab [7]. Da dieser bei allgemeinen Drehungen erhalten bleibt, ist \tilde{H} rotationsinvariant unter Drehungen im Spinraum. Mit $\vec{\tilde{S}}$ dem Gesamtspinoperator bedeutet das [7, 1]:

$$\left[\tilde{H}, \vec{\tilde{S}} \right] \stackrel{(\Rightarrow)}{=} \left[\tilde{H}, S_z \right] = 0 = \left[\tilde{H}, \tilde{S}^2 \right] \quad (2.16)$$

Da einerseits $\vec{\tilde{S}}$ der Generator der Drehungen D_S im Spinraum ist [7] und somit

$$D_S = e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{\tilde{S}} \cdot \vec{\varphi}}$$

gilt, und andererseits der Gesamtspin mit dem Hamilton-Operator vertauscht, sind gedrehte Eigenzustände von \tilde{H} wieder Eigenzustände von \tilde{H} [7].

2.4.2 Verhalten des Hamiltonians unter Translationen

Betrachtet man ein System, dessen physikalische Eigenschaften bei Translationen unverändert bleiben, z.B. eine lineare Kette oder einen Ring gleicher Spins, so kann ein Translationsoperator \tilde{T} definiert werden [7, 1]:

$$\tilde{T} = e^{-i\vec{a}\cdot\vec{k}} \quad \text{wobei: } \vec{k} = \vec{p}/\hbar$$

mit \vec{k} dem Wellenvektor und \vec{p} dem Impuls. Diese sind also Generatoren der Translation [7] und es gilt:

$$[\tilde{H}, \vec{k}] = [\tilde{H}, \tilde{T}] = 0 \quad (2.17)$$

Der Hamiltonian ist also translationsinvariant und das bedeutet: verschobene Eigenzustände von \tilde{H} sind wieder Eigenzustände von \tilde{H} [7].

2.4.3 Unterräume des Hilbertraumes

Wegen der Beziehung 2.16 vertauscht \tilde{H} mit \tilde{S}^2 und mit \tilde{S}_z . Damit sind \tilde{S}^2 und \tilde{S}_z Konstanten der Bewegung und haben mit \tilde{H} gleiche stationären Eigenzustände. \tilde{S} und M sind somit hier gute Quantenzahlen. [1],[18](S.231),[16](S.62)

Seien $\mathcal{H}(M)$ Unterräume des Gesamthilbertraums \mathcal{H} zum jeweiligen M , so führt der Hamiltonian \tilde{H} aus dem jeweiligen Unterraum $\mathcal{H}(M)$ nicht hinaus [7]. Dies sieht man wie folgt. Der Unterraum $\mathcal{H}(M)$ ist definiert als

$$\mathcal{H}(M) := \left\{ |\psi\rangle \in \mathcal{H}, \quad | \quad \tilde{S}_z |\psi\rangle = M |\psi\rangle \right\} \quad (2.18)$$

Wegen der Rotationsinvarianz von \tilde{H} ist jeder Energieeigenwert E für gegebenes S $(2S + 1)$ -fach in M entartet. Gilt also $[\tilde{H}, \tilde{S}_z] = 0$, so folgt daraus [1]:

1. $\mathcal{H} = \bigoplus_{M=-S_{Max}}^{+S_{Max}} \mathcal{H}(M), \quad \text{mit: } S_{Max} = \sum_{i=1}^N s_i = N s$
2. $|\psi\rangle \in \mathcal{H}(M) \Rightarrow \tilde{H}|\psi\rangle \in \mathcal{H}(M)$

Der Gesamthilbertraum \mathcal{H} zerfällt also in $2S + 1$ orthogonale Unterräume [7] (mit S der Gesamtspinquantenzahl).

In der Matrixdarstellung bedeutet dies, dass die Hamiltonmatrix eine Blockstruktur aufweist (siehe Abb. 2.2). Eine solche Struktur von orthogonalen Unterräumen bietet rechentechnisch einen entscheidenden Vorteil bei der Diagonalisierung der Hamiltonmatrix und Berechnung ihrer Eigenwerte: man kann nämlich jeden Block für sich diagonalisieren und nicht die gesamte Matrix als Ganzes [7].

Dieser Aspekt macht es möglich wesentlich speicherökonomischere Algorithmen zu implementieren und kann u.U., insbesondere bei großen Matrizen, z.B. falls $\dim(H) \gg 1000$, über numerische Berechenbarkeit entscheiden.

$$H_{ij} = \begin{pmatrix} \begin{array}{c} \downarrow \\ \boxed{M=-S=-2} \\ \downarrow \\ \boxed{M=-1} \\ \downarrow \\ \boxed{M=0} \\ \downarrow \\ \boxed{M=1} \\ \downarrow \\ \boxed{M=S=2} \\ \uparrow \end{array} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \end{pmatrix}$$

Abbildung 2.2: Beispielsystem mit Gesamtspin $S = 2$. Da M eine gute Quantenzahl ist, hat die H-Matrix eine Blockstruktur. Sie zerfällt in $(2S + 1)$ orthogonale Unterräume. (Aus [7])

2.5 Heisenberg-Hamiltonian bei Anwesenheit eines homogenen Magnetfeldes

In dieser Diplomarbeit wird das magnetokalorische Verhalten von Spinsystemen untersucht, was die Notwendigkeit der Berücksichtigung eines Magnetfeldes impliziert. Der Hamiltonian \tilde{H} muß also um den Zeeman-Term ergänzt werden, der das Vorhandensein eines äußeren Magnetfelds berücksichtigt [2, 1]:

$$\tilde{H} = \tilde{H}_{\text{WW}} + \tilde{H}_{\text{Zeeman}} = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{s}(i) \cdot \vec{s}(j) + g\mu_B \tilde{S}_z B \quad (2.19)$$

Da das Magnetfeld die Rotationsinvarianz von \tilde{H} bricht, ist der Gesamt-Hamiltonian nicht mehr isotrop [16](S.68). S_z ist dabei die z-Komponente des Gesamtspins parallel zum homogenen Magnetfeld \vec{B} , das sich o.B.d.A. hier in z-Richtung ausbreiten soll.

Da der Gesamt-Hamiltonian wegen Relation 2.16 mit \tilde{S}_z und damit mit dem Zeeman-Term kommutiert, muß die Hamiltonmatrix nicht für jedes einzelne \vec{B} -Feld neu diagonalisiert werden [7]. Es ist vielmehr möglich den Hamiltonian 2.1 allein zu diagonalisieren und die Eigenwerte des Zeeman-Terms (im entsprechenden Zustand) anschließend bei der Berechnung der Zustandssumme (siehe [1]) den errechneten Energieeigenwerten als zusätzlichen Summanden hinzuzuaddieren.

2.6 Warum kleine Spinsysteme?

Es gibt im Wesentlichen drei Gründe kleine Spinsysteme zu untersuchen:

1. Weil man durch Berechnung und Simulation kleiner Spinsysteme aus Bulk-Messungen auf die Eigenschaften einzelner Moleküle schließen kann.
2. Weil solche Moleküle experimentell realisierbar sind. Die Nanotechnologie ermöglicht heutzutage einerseits die chemische Realisierung einzelner Moleküle mit den jeweilig erwünschten magnetischen Eigenschaften und andererseits die Schaffung von Strukturen und Methoden, um immer kleinere Moleküle herstellen zu können. Magnetische Moleküle sind ein sehr aktuelles Forschungsgebiet mit vielversprechenden Aussichten für die Industrie und mit großem Potenzial für eine kommerzielle Nutzung.
3. Weil sie numerisch exakt berechenbar sind. In Abhängigkeit von der zur Verfügung stehenden Hardware sind die Grenzen für numerische Berechenbarkeit und Simulation kleiner Spinsysteme entsprechend unterschiedlich gegeben. Hinreichend kleine Systeme, wie die, die in dieser Arbeit untersucht werden, können ohne Näherungsverfahren numerisch exakt berechnet und simuliert werden.

Will man Spinsysteme exakt berechnen, so kommt man an der Berechnung der Eigenwerte der zugehörigen Hamilton-Matrix nicht vorbei. Als eine Grenze bzgl. der Rechenzeit erweist sich derzeit die Dimension des zu diagonalisierenden Hilbertraumes (siehe Relation 2.3). Für Keplerate, wie z.B. $Mo_{72}Fe_{30}$ mit 30 Spins á $s = 5/2$ [1], hätte die zu diagonalisierende Matrix die Dimension:

$$\dim(\mathcal{H}) = \left(2 \cdot \frac{5}{2} + 1\right)^{30} \approx 2,2 \cdot 10^{23}$$

Die Berechnung einer solchen Aufgabe ist in Zeitspannen, die für Menschen akzeptabel bzw. überhaupt sinnvoll sind, nicht zu bewältigen und dürfte noch sehr lange nicht zu bewältigen bleiben. Im Fall größerer Spinsysteme, wie im obigen Beispiel, ist die Notwendigkeit auf Näherungsverfahren auszuweichen evident. Kleinere Spinsysteme können hingegen numerisch exakt berechnet werden.

Kapitel 3

Magnetokalorik

3.1 Definition und geschichtlicher Abriss

Der Inhalt dieses Abschnitts ist zum größten Teil dem Artikel [3] entnommen.

Der Magnetokalorische Effekt [1, 2, 3] ist ein magneto-thermodynamisches Phänomen, bei dem zeitliche Veränderungen des Magnetfelds, z.B. sein periodisches Ein- und Ausschalten, eine Temperaturänderung in einer magnetischen Substanz bewirken. Ist die Temperaturänderung reversibel, so kann mit dieser Substanz ein magnetischer Carnot-Prozess realisiert werden. Dieser Effekt wurde bereits 1881 von E. Warburg entdeckt, als jener eine Emission bzw. Absorption von Wärme in Eisen nachwies, das einem veränderlichen magnetischen Feld ausgesetzt war. Im Jahre 1905 zeigte Langevin den Kausalzusammenhang zwischen der Veränderung der Magnetisierung in einem Paramagneten und der daraus resultierenden reversiblen Temperaturänderung desselben. 1925 und 1926 veröffentlichten Debye and Giaque ihre Arbeiten über magnetische Kühlung bis in den Subkelvinbereich durch isotherme Magnetisierung und adiabatische Entmagnetisierung. Sie nutzten dabei die reversible Temperaturänderung paramagnetischer Salze und entdeckten somit einen magnetischen Carnot-Prozess. Im Jahre 1933 veröffentlichten Giaque and MacDougall Ergebnisse ihrer Experimente mit Gadoliniumsulfaten $Gd_2(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$ als magnetische Substanz und einem periodisch wechselnden Magnetfeld, das sich um 8 kOe^1 [19] änderte. Sie erreichten die Minimaltemperatur von 0.25 K , nachdem sie allerdings ihr System zuvor auf die Ausgangstemperatur von 1.5 K abgekühlt hatten. Im selben Jahr erreichte W.J. de Haas sogar 0.08 K . Er benutzte dazu ein anderes paramagnetisches Salz namens Cerium Ethylsulfat $Ce(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, ging von einer Ausgangstemperatur von 1.35 K aus und benutzte ein Wechselfeld, mit einer Differenzfeldstärke von $27,6 \text{ kOe}$. Mit dem magnetischen Carnot-Prozess konnte man also Subkelvintemperaturen erreichen, und man fand paramagnetische Materialien, die zum Kühlen in einem bestimmten Temperaturbereich besonders geeignet waren. So zeigten z.B. Barclay und Steyert 1982, daß Gadolinium Galium Granat $Gd_3Ga_5O_{12}$ ein besonders gut geeignetes

¹ $1 \text{ Oe} = 1000/(4\pi) \text{ A/m} \approx 79,6 \text{ A/m}$

Material ist zum Kühlen im Temperaturbereich von 2 K bis 20 K. [3]

Hat Warburg anfänglich noch Kühlraten von ca. 0.5-2 K/T erzielt, d.h. eine Abkühlung um 0.5-2 K pro 1T Magnetfeldänderung, so weisen die heutzutage benutzten Legierungen aus Gadolinium, Germanium und Silizium in der Regel Kühlraten von 3-4 K/T auf. Die höchsten Kühlraten sind bisher bei einer Eisen/Rhodium-Legierung $Fe_{0.49}Rh_{0.51}$ beobachtet worden bei einem Phasenübergang erster Ordnung von antiferromagnetischer zur ferromagnetischen Phase bei $T = 313K$. Die maximale Kühlrate $\Delta T/\Delta B$ betrug dabei 7,08 K/T.

Ein besonderes Interesse gilt heutzutage magnetischen Substanzen, die im Bereich der Zimmertemperatur kühlen, um möglichst effiziente und ökologische Kühlschränke und Klimaanlageanlagen bauen zu können. Dies ist gerade aus Gründen des sehr aktuellen Umweltschutzes und der damit verbundenen politischen und technologischen Veränderungen von besonderem Interesse sowie großem wirtschaftlichen Potenzial. In dem Zusammenhang soll kurz erwähnt werden, daß die magnetische Hochtemperaturkühlung, also Kühlung in dem Bereich, in dem Kühlschränke und Klimaanlageanlagen arbeiten sollen, regenerative magnetisch-thermodynamische Kreisprozesse erfordert, die deutlich komplizierter sind als der, in dieser Arbeit beschriebene magnetische Carnot-Prozess. Es gibt drei Haupttypen solcher magnetischen regenerativen Kreisprozesse: den Brayton-Kreisprozess, den Ericsson-Kreisprozess und den AMR-Kreisprozess (active magnetic regenerator), die aber nicht Thema dieser Diplomarbeit sind.

3.2 Phasenübergänge

Ein Phasenübergang [10](S.277 ff) liegt vor, wenn durch die Variation äußerer Parameter, wie Druck, Temperatur oder Magnetfeld, eine qualitative Änderung des Zustandes oder genauer der Phase des betrachteten Stoffes bewirkt wird, wobei an der Phasengrenze unterschiedliche Phasen ineinander übergehen. Eine Phase ist dabei ein makroskopischer Ordnungszustand, wie z.B. der Aggregatzustand einer Substanz oder ihr magnetischer Charakter (paramagnetisch, ferromagnetisch, antiferromagnetisch), in dem makroskopische Observablen, wie z.B. Magnetisierung, Entropie oder Teilchendichte, ganz verschiedene Werte annehmen.

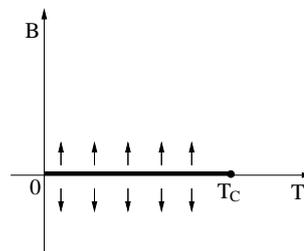


Abbildung 3.1: Phasendiagramm eines ferromagnetischen Systems. T_C ist die Curietemperatur des Ferromagneten. Aus [10](S.282)

Es gibt zwei Arten von Phasenübergängen: den Phasenübergang erster Ordnung [10](S.280 ff), auch als diskontinuierlich bezeichnet, und den Phasenübergang zweiter Ordnung [10](S.284 ff), auch kontinuierlich genannt.

Der Phasenübergang erster Ordnung wird deswegen diskontinuierlich genannt, weil mindestens eine der ersten partiellen Ableitungen thermodynamischer Potentiale, wie beispielsweise der freien Gibbs Enthalpie, nach ihren Parametern (in dieser Arbeit: der Temperatur T bzw. des magnetischen Feldes² \vec{B}) am Punkt des Phasenübergangs eine Unstetigkeit wie z.B. einen Sprung aufweist. Die Größe solcher Sprünge ist temperaturabhängig, nimmt i.A. mit zunehmender Temperatur ab und verschwindet bei der kritischen Temperatur T_k ganz, so dass die partiellen Ableitungen wieder stetig werden. [10](S.280 ff)

Phasenübergänge zweiter Ordnung sind gekennzeichnet durch stetige erste Ableitungen der jeweiligen thermodynamischen Potentiale und werden deshalb als kontinuierlich bezeichnet. Mindestens eine der zweiten partiellen Ableitungen ist aber in T_k nicht stetig, was sich an den sogenannten Response-Funktionen, wie Wärmekapazität, Kompressibilität oder Suszeptibilität beobachten lässt. [10](S.284 ff)

3.3 Adiabatische Temperaturänderung - Kühlrate

Die Größe des magnetokalorischen Effekts der betrachteten magnetischen Substanz ist gegeben durch die adiabatische Temperaturänderung $(\partial T / \partial B)_S$ - auch Kühlrate genannt - und ist definiert [2]:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S = -\frac{T}{C_B} \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T \quad (3.1)$$

Die Kühlrate ist proportional der Temperatur T und der negativen Änderungsrate der Entropie S mit dem Magnetfeld bei konstant gehaltenener Temperatur und sie ist antiproportional der Wärmekapazität C_B bei konstantem Magnetfeld.

Allgemein gibt die Wärmekapazität C_q bei gleichzeitig konstant gehaltener Zustandsgröße q an, mit welcher Temperaturänderung dT das System auf eine differenzielle Wärmezufuhr δQ reagiert. Mit U , der inneren Energie des Systems, ist sie allgemein definiert als [14](S.161):

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_q \quad (3.2)$$

Die Entropie S und die Magnetisierung \vec{M} ergeben sich aus der freien Gibbs Enthalpie G :

$$M = -\left(\frac{\partial G}{\partial B}\right)_T \quad \text{und} \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_B \quad (3.3)$$

² \vec{B} ist streng genommen die magnetische Induktion, siehe Tabelle 1.1 und S.5 Fußnote. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werde ich \vec{B} als das Magnetfeld bezeichnen

Die entsprechende Maxwell-Relation [14](S.206) lautet:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B = \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T \quad (3.4)$$

Die freie Gibbs Enthalpie G ergibt sich, wie alle thermodynamischen Observablen, aus der (hier kanonischen) Zustandssumme $Z(T, B)$ [10](S.118):

$$\begin{aligned} G(T, B) &= -k_B T \ln Z(T, B) \\ \Rightarrow dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_B dT + \left(\frac{\partial G}{\partial B}\right)_T dB \end{aligned}$$

Aus der Beziehung 3.4 folgt:

$$dG = -SdT - MdB$$

Zwischen der Entropie S und der differentiellen Wärmezufuhr δQ gilt die folgende Beziehung:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad \text{und somit} \quad S(T) = \int_{T_0}^T \frac{\delta Q_{rev}}{T},$$

wobei nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik [14](S.125) die obige Gleichheit nur für reversible Wärmezufuhr Q_{rev} gilt [14](S.179). Die allgemeingültige Formulierung lautet: $dS \geq \delta Q/T$.

Die Wärmekapazität C ergibt sich dann aus der Entropie:

$$\begin{aligned} S &= \int_0^T dT' \frac{C(T')}{T'} \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B &= \frac{C}{T} \\ \Rightarrow C_B(T, B) &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B T \end{aligned} \quad (3.5)$$

Berücksichtigt man die Maxwellrelation (3.2), so ergibt sich die Kühlrate zu:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S = -\frac{T}{C_B} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B = -\frac{T}{C_B} \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T \quad (3.6)$$

Die Kühlrate hängt somit auch von der Änderungsrate der Magnetisierung mit der Temperatur bei konstant gehaltenem Feld ab [3].

3.4 Der Carnot-Prozess

Der Carnot-Kreisprozess [14](S.168 ff) ist für die Thermodynamik von besonderer Bedeutung, weil er die theoretische Obergrenze für den Wirkungsgrad einer reversibel [14](S.132 und 180) arbeitenden Maschine angibt, die von keinem anderen

reversiblen Prozess überschritten werden kann, bei dem sich das Arbeitsfluid zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 bewegt.

Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik kann Wärme nicht vollständig in Arbeit umgewandelt werden [14](S.166 f), deswegen gilt für ein abgeschlossenes System, das im Wärmekontakt zu zwei Wärmebädern WB_1 der Temperatur T_1 und WB_2 der Temperatur T_2 mit $T_1 > T_2$ nach dem ersten [14](S.159 und 169) und zweiten Hauptsatz:

$$\oint dU = 0 = \Delta Q_1 + \Delta Q_2 + \Delta W \quad (3.7)$$

Der Wirkungsgrad η eines Kreisprozesses gibt an, welcher Anteil der zugeführten Wärme maximal in mechanische Arbeit umgewandelt werden kann und berechnet sich zu

$$\eta = \left| \frac{\text{vom System geleistete Arbeit}}{\text{zugeführte Wärmemenge}} \right| = \frac{-\Delta W}{\Delta Q} < 1 \quad (3.8)$$

Daraus folgt

$$\eta = 1 + \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1 \quad (3.9)$$

wobei ΔQ_1 und ΔQ_2 die zwischen dem System und dem jeweiligen Wärmebad ausgetauschte Wärmemengen sind.

3.4.1 Carnot-Prozess des idealen Gases

Das prominenteste Arbeitsfluid ist das ideale Gas [14](S.134 ff). Die thermodynamische Zustandsgrößen, die einander beeinflussen, sind hier das Volumen V eines mit idealem Gas gefüllten Zylinders und der Druck p , der bei einer Kompression auf den Kolben und bei einer Expansion von diesem in Gegenrichtung ausgeübt wird. Die Zustandsänderungen im Carnot-Prozess finden stets auf zwei Adiabaten und zwei Isothermen [14](S.163 ff) statt (siehe Abb. 3.2). Der Kreisprozess ist somit gegeben durch:

adiabatische bzw. isentrope Zustandsänderung: Das betrachtete System wird bzgl. eines möglichen Wärmeaustausches δQ mit der Umgebung oder den beiden Wärmebädern isoliert, so dass eine Temperaturänderung (Abkühlen oder Erhitzen) im System selbst stattfinden kann, es findet aber kein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt. Die Zustandsfunktion, die konstant bleibt, ist die Entropie S und es gilt: $\delta Q = 0$

Ein Carnot-Prozess verläuft dabei über zwei verschiedene Adiabaten (siehe Abb. 3.2 die Teilstücke a und c).

adiabatische Kompression: Weg a - mit $\Delta T = T_1 - T_2 > 0$

adiabatische Expansion: Weg c - mit $\Delta T = T_2 - T_1 < 0$

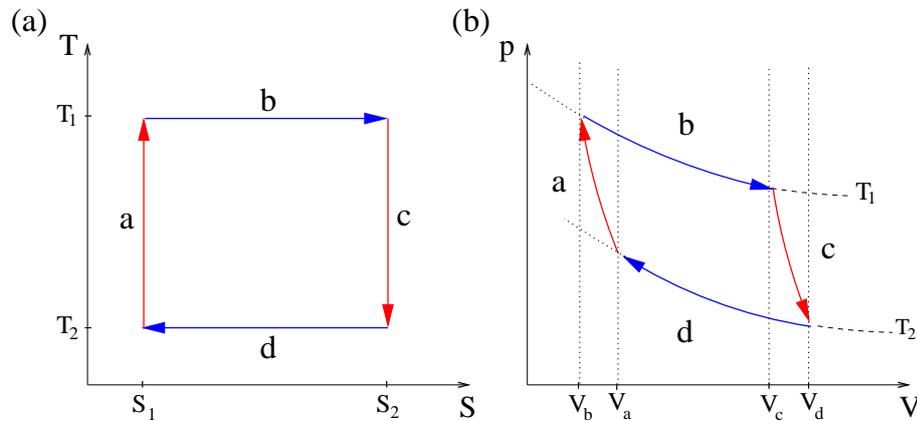


Abbildung 3.2: Adiabaten und Isothermen des Carnot-Prozesses des idealen Gases im TS-Diagramm (a) und pV-Diagramm (b). Aus [7], [14](S.169)

isotherme Zustandsänderung: Wärme wird an jeweils eins der beiden, an das betrachtete System angeschlossenen Wärmebäder abgeführt oder von diesem aufgenommen, so dass das System bei einer isothermen Zustandsänderung keine Temperaturänderung erfährt. Die Zustandsgröße, die bei einem solchen Prozess konstant bleibt, ist die Temperatur T . Es gilt also: $dT = 0$. Auch hier gibt es zwei verschiedene Isothermen (siehe Abb. 3.2 die Teilstücke b und d).

isotherme Expansion: Weg b - hier wird die Wärmemenge $\Delta Q_1 > 0$ aus $WB(T_1)$ aufgenommen

isotherme Kompression: Weg d - hier wird die Wärmemenge $\Delta Q_2 < 0$ an $WB(T_2)$ abgegeben

Ein solcher Prozess ist reversibel und kann somit in zwei Richtungen betrieben werden. Läuft er in der oben beschriebenen Richtung ab, so fungiert er als Wärmekraftmaschine. Läuft der Carnot-Prozess in Gegenrichtung ab, so fungiert er als Wärmepumpe. Im letzteren Fall können wieder zwei Fälle unterschieden werden, je nachdem von welchem Wärmebad die Wärmemenge abgeführt wird, kann der Kreisprozess zum Heizen oder zum Kühlen benutzt werden. (siehe Abb. 3.3):

Wärmekraftmaschine: die Carnot-Maschine fungiert dann als Wärmekraftmaschine. Die Wärmemenge ΔQ_1 wird in mechanische Arbeit ΔW und, wegen Beziehung 3.7, auch in Abwärme ΔQ_2 umgewandelt. Dieser Aspekt wird hier nicht näher untersucht.

Wärmepumpe: mechanische Arbeit wird in die Carnot-Maschine investiert. Dadurch wird diese zur Wärmepumpe und kann zum Kühlen oder zum Heizen benutzt werden.

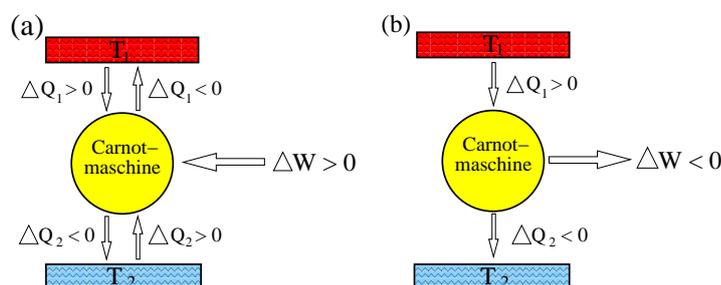


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung eines Carnotprozesses als Wärmepumpe (a) und als Wärmekraftmaschine (b). Bei (a) geben die beiden linken senkrechten Pfeile und die dazugehörigen Angaben für ΔQ_i die Heizrichtung und die rechten die Kühlrichtung an. Aus [14](S.169 f)

3.4.2 Der magnetische Carnot-Prozess

Reversible Kreisprozesse sind auch mit anderen Arbeitsmedien und anderen Zustandsgrößen möglich. Ihre Gemeinsamkeit ist, dass die Prozessführung stets auf zwei Adiabaten und zwei Isothermen erfolgt. Ein solches alternatives Medium können die Spins (und mit ihnen die magnetischen Momente) einer magnetischen Substanz sein. Die thermodynamischen Zustandsgrößen, die sich während des Kreisprozesses ändern, sind in diesem Fall das Magnetfeld \vec{B} und die Magnetisierung \vec{M} [7]. Die innere Energie eines magnetischen Systems kann folgendermaßen ausgedrückt werden [9](S.220):

$$U = T \cdot S - p \cdot V - \vec{M} \cdot \vec{B} \quad (3.10)$$

$$\Rightarrow dU = T dS - p dV + B dM \quad (3.11)$$

Die Magnetisierung einer Substanz verändert somit ihre innere Energie. Da sowohl das Volumen V als auch der Druck p im Rahmen dieser Arbeit als konstant angenommen werden können, kann somit ein magnetischer Carnot-Prozess [7] durch vier Teilschritte beschrieben werden, die wiederum adiabatischen und isothermen Zustandsänderungen entsprechen (siehe Abb. 3.4).

Adiabatische Magnetisierung: Das Magnetfeld nimmt zu, die Spins und die magnetischen Momente der betrachteten Substanz, z.B. eines Paramagneten, richten sich parallel zu den Feldlinien aus. Die innere Energie des Paramagneten erhöht sich. Da dieser Teilprozess auf einer Adiabaten geführt wird, die Entropie somit konstant bleibt, muss dies eine Zunahme der Temperatur zur Folge haben - der Paramagnet heizt sich auf T_1 auf.

Isotherme Magnetisierung: Ein Wärmeaustauschkontakt zum Wärmebad WB_1 der Temperatur (T_1) wird hergestellt und der Paramagnet weiterhin magnetisiert. Durch diesen thermischen Kontakt wird die durch die Magnetisierung erzeugte Wärmemenge Q_1 sofort an WB_1 abgeführt und der Paramagnet dadurch bei konstanter Temperatur T_1 gehalten.

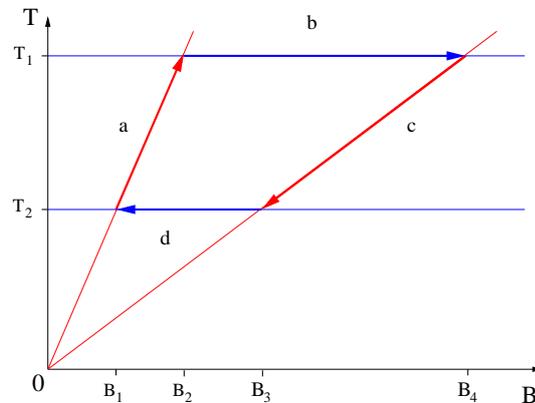


Abbildung 3.4: Carnotprozess eines Paramagneten im TB-Diagramm: (a) adiabatische Magnetisierung, (b) isotherme Magnetisierung, (c) adiabatische Entmagnetisierung und (d) isotherme Entmagnetisierung. Kühlen bei (c), Heizen bei (a).

Adiabatische Entmagnetisierung: Das Magnetfeld nimmt ab, die innere Energie des Paramagneten auch. Da die Entropie auf einer Adiabaten konstant bleibt, kühlt sich der Paramagnet auf die Temperatur T_2 ab.

isotherme Entmagnetisierung Ein Wärmeaustauschkontakt zum Wärmebad WB_2 der Temperatur (T_2) wird hergestellt und das Feld auf den Ausgangspunkt reduziert. Der Magnet entzieht dem Wärmebad WB_2 die Wärmemenge Q_2 und wird auf diese Weise bei konstanter Temperatur T_2 gehalten.

Wie sehen die Isothermen und die Adiabaten eines magnetischen Kreisprozesses in einem MB-Diagramm aus? Ihr Verlauf hängt mit der magnetischen Ordnung des betrachteten Spinsystems zusammen. Im Falle eines Paramagneten kann die Magnetisierung M mit Hilfe der Langevinfunktion L berechnet werden [9](S.24). Mit $\beta = 1/k_B T$, $\mu =$ magnetisches Einzelmoment und $N =$ die Anzahl der Momente, gilt [7]

$$M(B, \beta, N) = N\mu L(\beta\mu B) = N\mu \left(\coth(\beta\mu B) - \frac{1}{\beta\mu B} \right) \quad (3.12)$$

Isotherme sind Linien mit:

$$T_i = \text{const}_i \quad \Rightarrow \quad \beta_i = \text{const}_i$$

Isentropen sind gegeben durch die Forderung: $S(B, \beta, N) = \text{const}$. Dies wird erreicht durch:

$$(\beta \cdot B) = \text{const.} \quad \text{und damit: } M = \text{const.} \quad (3.13)$$

Hier sei vorausgesetzt, dass die Anzahl der Spins N zeitlich konstant bleibt.

Die Abbildung 3.5 veranschaulicht das MB-Diagramm eines paramagnetischen Carnot-Prozesses für $\beta_2 > \beta_1$ und somit $T_2 < T_1$ [7].

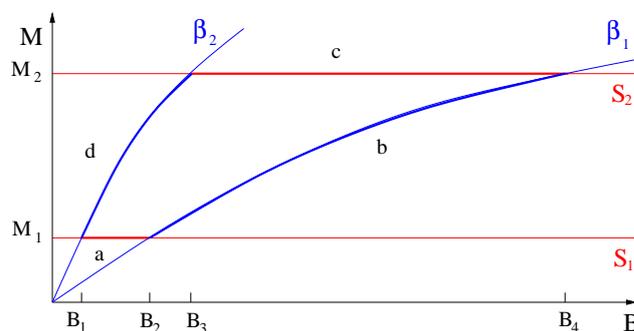


Abbildung 3.5: Qualitative Skizze eines paramagnetischen Carnotprozesses im M-B-Diagramm mit jeweils zwei Adiabaten (rot) und zwei Isothermen (blau).

3.5 Magnetokalorik in Abhängigkeit von der magnetischen Ordnung

3.5.1 Der Paramagnet

Betrachtet man hier als einfachstes Beispiel ein Spin-1/2-Dimer, so gilt für diesen nach den Formeln 2.5 und 2.6

$$S \in \{0, 1\} \Rightarrow M = -1, 0, 1 \quad (3.14)$$

Der Heisenberg-Hamiltonian 2.19 liefert unter Berücksichtigung fehlender Wechselwirkung zwischen den Spins:

$$\begin{aligned} \underline{H}_{Para} &= \underline{H}_{WW} + \underline{H}_{Zeeman} \\ &= 0 + g\mu_B \underline{S}_z B \\ \Rightarrow E_{Para} &= 0 + E_{Zeeman} = g\mu_B M_S B \end{aligned}$$

Der Grundzustand eines paramagnetischen Dimers ist für $B = 0$ vier Mal in M entartet (siehe Abb. 3.6) und spaltet im Magnetfeld wegen der Relationen 2.5 und 1.26 in drei Zeeman-Niveaus auf (siehe Abb.3.7).

Die Magnetokalorik eines Paramagneten [7] ergibt sich aus der adiabatischen Temperaturänderung 3.6. Für Paramagnete vereinfacht sich diese Beziehung zu [2]:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S = -\frac{T}{C_B} \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = \frac{T}{B} = const. \quad (3.15)$$

Das qualitative Verhalten der Kühlrate eines Paramagneten ist in der Abbildung 3.8 veranschaulicht, die ein Höhenprofil der Entropiefunktion $S(T, B)$ darstellt. Die große, dreieckige weiße Fläche links bedeutet den hier³ dargestellten Maxi-

³Das Programm „Mathematica“, mit dem dieser Plot gemacht wurde, stellt hier nicht den gesamten Wertebereich dar. Um kleinere Entropien noch sinnvoll darstellen zu können, werden größere Entropien an geeigneter Stelle abgeschnitten.

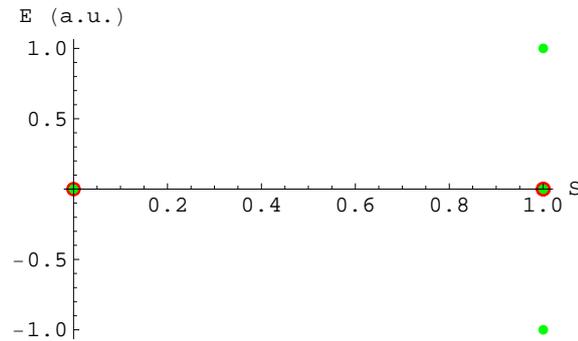


Abbildung 3.6: Die Energieeigenwerte eines paramagnetischen Dimers in Abhängigkeit von S (rot) und M (grün), $B = \text{const.} > 0$.

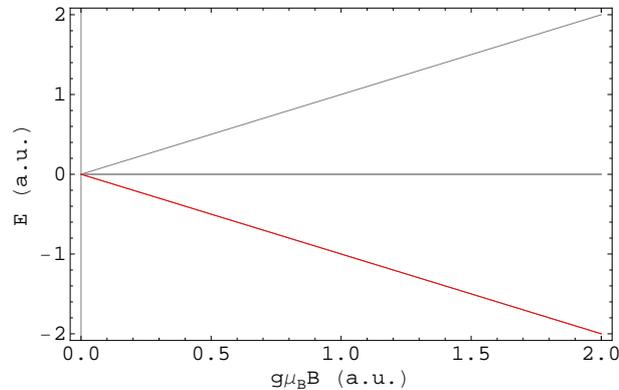


Abbildung 3.7: Die Zeeman-Niveaus eines Paramagneten weisen für $B > 0$ keine Kreuzungen auf. rot $\hat{=}$ Grundzustandsniveau.

malwert der Entropie und die kleine, dreieckige Fläche dagegen den Minimalwert. Wegen der Beziehung 3.15 ist ja eine Änderungsrate der Temperatur mit dem Magnetfeld bei konstant gehaltener Entropie gerade durch die Isentropen beschrieben. Die Isentropen wiederum sind wegen der Beziehung $T/B = \text{const}$ Ursprungsgeraden. Die Kühlrate kann somit direkt aus dem Verlauf dieser abgelesen werden: sie hat für Paramagnete entlang einer jeden Isentrope einen anderen, aber konstanten Wert. „Fährt“ man nämlich eine beliebige Isentrope aus der Abbildung 3.8 vom Magnetfeldnullpunkt bis zum dargestellten Maximalwert, so nimmt die Temperatur linear zu und in die Gegenrichtung nimmt diese entsprechend linear ab. Dies entspricht der adiabatischen Magnetisierung und Entmagnetisierung aus Abschnitt 3.4.2., wenn man den Hin- und Rückweg auf einer anderen Adiabate vollzieht.

Die Kühlrate eines Paramagneten nimmt somit mit der Entropie zu, bleibt aber entlang einer jeden Isentrope konstant [2].

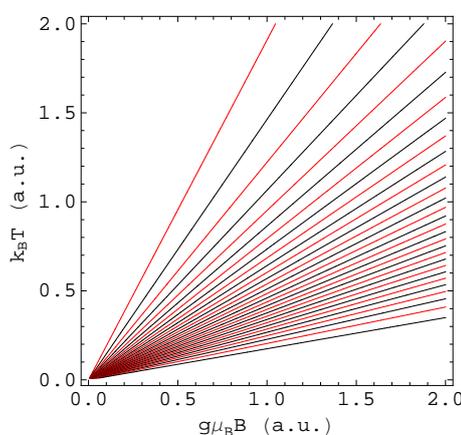


Abbildung 3.8: Die Isentropen eines Paramagneten als Höhenprofil der Entropiefunktion $S(k_B T, g\mu_B B)$. Die Entropiezunahme erfolgt „fächerartig“ von parallel zur B-Achse in Richtung parallel zur T-Achse.

3.5.2 Der Ferromagnet

Das einfachste Beispiel eines Ferromagneten ist ein ferromagnetisches Dimer mit Spin $s = 1/2$. Die ferromagnetische Wechselwirkung soll hier durch $J = +1$ berücksichtigt werden. Der klassische Grundzustand ist durch zwei energetisch gleichwertige Spinkonstellationen gegeben [7]: $\uparrow\uparrow$ bzw. $\downarrow\downarrow$.

Die Berechnung der Energieeigenwerte, und damit des Grundzustandes E_{min} , vollzieht sich wie im Falle des Paramagneten, mit der Ausnahme, dass der Wechselwirkungsanteil des Hamiltonians nicht verschwindet. Die S und M Werte sind dieselben wie beim Paramagneten (siehe Formel 3.14). Die Energieeigenwerte können aus der Beziehung 2.9 bestimmt werden zu⁴:

E	S	M
-0,5	1	-1
-0,5	1	0
-0,5	1	1
1,5	0	0

Der Grundzustand $E_{min} = -0,5 |J|$ eines ferromagnetischen Spin-1/2-Dimers ist somit bei $g\mu_B B = 0 |J|$ dreifach in M entartet (siehe Abb. 3.9). Diese Entartung wird vom Magnetfeld aufgehoben (siehe Abb. 3.10). Im Gegensatz zum Paramagneten gibt es aber hier noch einen angeregten Zustand mit $E = 1,5 |J|$, so dass es zu einer Kreuzung der Zeeman-Niveaus für $S = 1, M = 1$ und $S = 0, M = 0$ kommt. Eine solche Kreuzung bedeutet eine zweifache Entartung der Energie bzgl. S und bzgl. M an der Stelle des kritischen Magnetfelds B_k . Die Bedeutung der

⁴Für die in dieser Arbeit verwendeten Einheiten siehe Kapitel 4.

Energieentartungen wird im nächsten Abschnitt erläutert. An dieser Stelle möchte ich vorausgreifend erwähnen, dass für die Magnetokalorik eines Spinsystems nur eine Entartung des Grundzustandes von Bedeutung ist. Da diese Kreuzung aber im angeregten Zustand stattfindet, dessen Besetzungswahrscheinlichkeit für $k_B T \approx 0 |J|$ sehr viel geringer ist als die des Grundzustandes, leistet sie keinen Beitrag zur Kühlrate des Ferromagneten.

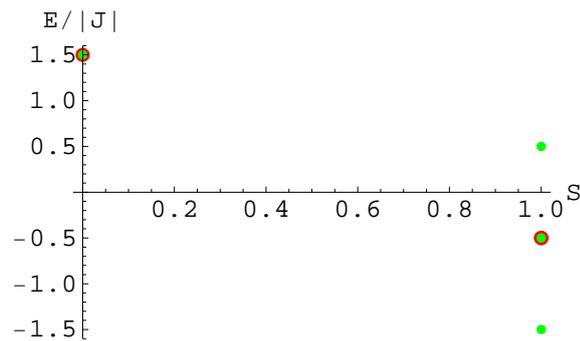


Abbildung 3.9: Die Energieeigenwerte eines ferromagnetischen Dimers in Abhängigkeit von S (rot) und M (grün), für $g\mu_B B = \text{const.} > 0 |J|$.

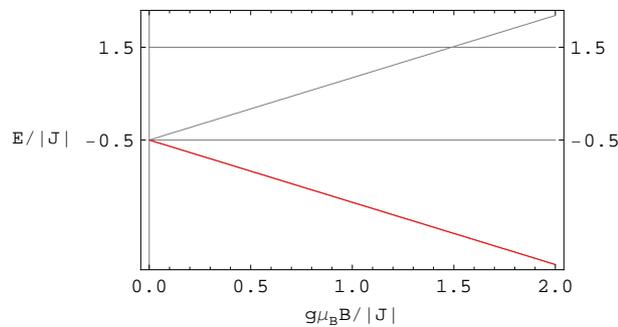


Abbildung 3.10: Die Zeeman-Niveaus eines ferromagnetischen Dimers. Es gibt eine Niveaureuzung, aber im angeregten Zustand. Dies führt nicht zu einer Entartung des Grundzustandes. (Grundzustand $\hat{=}$ rot)

Die Isentropen eines Ferromagneten konvergieren für große Magnetfelder gegen Ursprungsgeraden (siehe Abb. 3.11). Für sehr kleine Magnetfelder werden sie konkav (für Temperaturen um $k_B T = 0 |J|$) oder konvex (für darüberliegende Temperaturen). Das hat zur Folge, dass sie ab einem bestimmten Entropiewert nicht mehr zum Temperaturnullpunkt führen - eine Kühlung auf diesen Isentropen ist somit nur bis zu einer Grenztemperatur möglich.

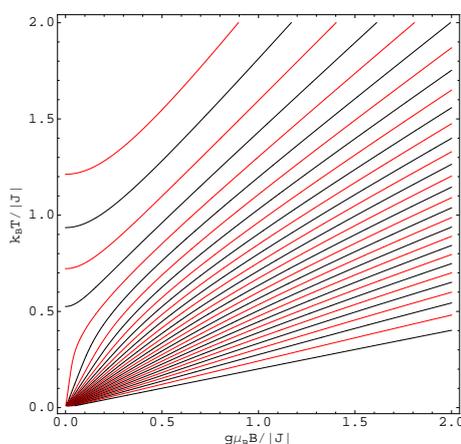


Abbildung 3.11: Die Isentropen eines Ferromagneten als Höhenlinien der Entropiefunktion $S(k_B T, g\mu_B B)$.

Die Magnetokalorik eines Ferromagneten bleibt aber qualitativ dem des Paramagneten sehr ähnlich: eine adiabatische Magnetisierung des Ferromagneten bewirkt sein Aufheizen und eine adiabatische Entmagnetisierung bewirkt sein Abkühlen. Sowohl der Paramagnet als auch der Ferromagnet weisen für $g\mu_B B = 0|J|$ eine Entartung des Grundzustands auf, die aber vom Magnetfeld aufgehoben wird. Betrachtet man nur die positive Magnetfeldachse, so führt dies zu keinem physikalisch interessanten magnetokalorischen Verhalten bei einer adiabatischen Magnetisierung bzw. Entmagnetisierung der beiden Spinsysteme. Warum eine Grundzustandsentartung für $g\mu_B B > 0|J|$ zu physikalisch interessanteren Phänomenen führt, wird im nächsten Abschnitt am Beispiel des antiferromagnetischen Dimers gezeigt.

3.5.3 Der Antiferromagnet

Der klassische Grundzustand eines antiferromagnetischer Dimers mit Spin $s = 1/2$ kann anschaulich durch eine antiparallele Stellung zweier Spins dargestellt werden, wobei zwei gleichwertige Spinkonstellationen möglich sind: $\uparrow\downarrow$ bzw. $\downarrow\uparrow$.

Die antiferromagnetische Wechselwirkung soll hier durch $J = -1$ berücksichtigt werden. Die Berechnung der Energieeigenwerte und damit des Grundzustandes E_{min} , vollzieht sich wie im Falle des Ferromagneten. Die S und M Werte bleiben dieselben und die Energieeigenwerte ergeben sich zu:

E	S	M
-1,5	0	0
0,5	1	-1
0,5	1	0
0,5	1	1

Der Grundzustand $E_{min} = -1,5 |J|$ eines antiferromagnetischen Dimers ist somit eindeutig und der angeregte Zustand mit $E = 0,5 |J|$ ist für $g\mu_B B = 0 |J|$ dreifach in M entartet (siehe Abb. 3.12). Im Gegensatz zum Ferromagneten gibt es eine Kreuzung der Zeeman-Niveaus für $S = 1, M = -1$ und $S = 0, M = 0$ im Grundzustand [1] (siehe Abb. 3.13). Eine solche Kreuzung bedeutet eine zweifache Grundzustandsentartung der Energie an der Stelle des kritischen Magnetfelds B_k . Dieses Phänomen führt zu einem völlig anderen Verlauf der Isentropen als im

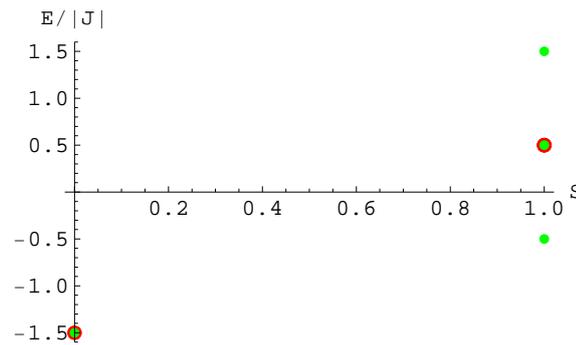


Abbildung 3.12: Die Energieeigenwerte eines antiferromagnetischen Dimers in Abhängigkeit von S (rot) und M (grün), für $g\mu_B B = const. > 0 |J|$.

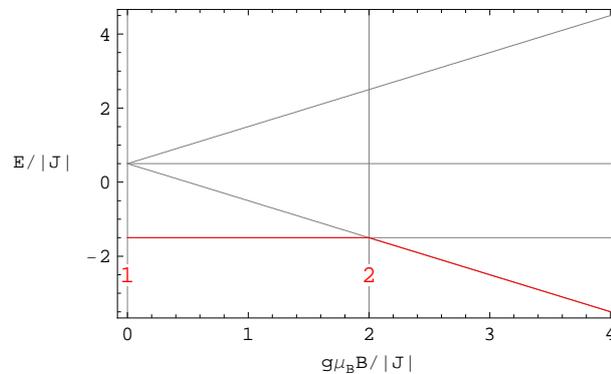


Abbildung 3.13: Die Zeeman-Niveaus eines antiferromagnetischen Dimers, Grundzustand $\hat{=}$ rot. Es existiert eine Niveaureuzung im Grundzustand. Dies hat an dieser Stelle eine zweifache Entartung des Grundzustands zur Folge (rote Zahl).

Falle des Ferromagneten. Für Temperaturen unterhalb einer kritischen Temperatur T_k ist die Steigung der Isentropen für $B < B_k$ negativ und sonst positiv. In der Abbildung 3.14 werden die Isentropen eines antiferromagnetischen und eines paramagnetischen Dimer miteinander verglichen. Die zu vergleichenden Kühlraten ergeben sich für den Antiferromagneten aus der allgemeinen Definition der Kühlrate in Gleichung 3.6 und für den Paramagneten aus Gleichung 3.15 letzter Teil. Da

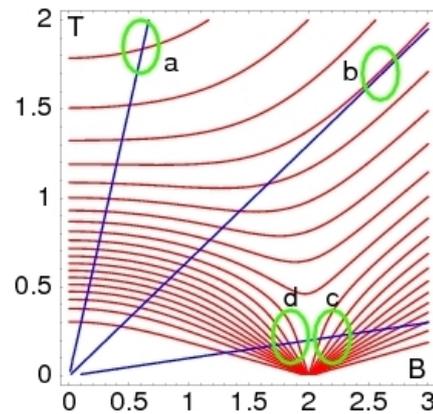


Abbildung 3.14: Isentropen des Antiferromagneten (rot) im Vergleich mit denen des Paramagneten (blau). Aus [2], mit freundlicher Genehmigung des Verfassers.

die Kühlrate durch die Steigung der Isentropen gegeben ist, kann sie beim Antiferromagneten (a) kleiner als beim Paramagneten, (b) in etwa gleich, (c) viel größer oder (d) sogar negativ ausfallen [1]. Eine eindeutige Zuordnung: Magnetisieren $\hat{=}$ heizen und Entmagnetisieren $\hat{=}$ kühlen, wie im Falle des Para- und Ferromagneten, ist beim Antiferromagneten so nicht mehr gegeben. Geringe Abweichungen vom kritischen Magnetfeld B_k ermöglichen hier wegen des z.T. sehr steilen Verlaufs der Isentropen nicht nur eine deutlich effektivere, schnellere Kühlung als es mit einem Para- oder Ferromagneten möglich wäre, sondern auch eine Erhitzung des Systems trotz ein und derselben Magnetisierungsrichtung.

Wie bereits erwähnt, ist der Grund für den Verlauf der Isentropen und für die damit verbundenen magnetokalorischen Eigenschaften des Antiferromagneten eine Entartung der Energie im Grundzustand. Dies sieht man wie folgt:

Die Entropie S des Systems ist gegeben durch:

$$S = -k_B Sp(\rho \ln \rho) \quad \text{mit: } \rho = \frac{e^{-\beta H}}{Z} \quad (3.16)$$

Mit ρ dem statistischen Operator und $Z = \sum_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}$, der Zustandssumme des betrachteten kanonischen Ensembles, folgt:

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_{\nu} \frac{e^{-\beta E_{\nu}}}{Z} \ln \left(\frac{e^{-\beta E_{\nu}}}{Z} \right) \\ &= -k_B \sum_{\nu} \frac{e^{-\beta E_{\nu}}}{\sum_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}} \ln \left(\frac{e^{-\beta E_{\nu}}}{\sum_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}} \right) \end{aligned} \quad (3.17)$$

Am Punkt des kritischen Magnetfeldes gibt es eine Isentrope (siehe Abb. 3.14), für die $T(B_k) = 0$ wird. Um zu verstehen, was mit der Entropie an dieser Stelle passiert, betrachte man das Verhalten der Bruchterme in Gleichung 3.17 für

$$T \rightarrow 0 \text{ bzw. } \beta \rightarrow \infty,$$

nachdem man diese zunächst mit einer geschickt gewählten Eins erweitert [7]

$$\frac{e^{-\beta E_\nu}}{\sum_\mu e^{-\beta E_\mu}} = \frac{e^{\beta E_0}}{e^{\beta E_0}} \cdot \frac{e^{-\beta E_\nu}}{\sum_\mu e^{-\beta E_\mu}} = \frac{e^{-\beta(E_\nu - E_0)}}{\sum_\mu e^{-\beta(E_\mu - E_0)}}$$

Der Nenner kann in zwei Teile zerlegt werden, einen Teil, der den Grundzustand E_0 mit seiner möglichen Entartung beschreibt und den Rest:

$$\begin{aligned} \sum_\mu e^{-\beta(E_\mu - E_0)} &= \overset{\# \text{ Zustände}}{\sum_{E_\mu = E_0}} e^{-\beta(E_\mu - E_0)} + \sum_{\mu > 0} e^{-\beta(E_\mu - E_0)} \quad (3.18) \\ &= \underbrace{e^{-\beta(E_0 - E_0)} + \dots + e^{-\beta(E_0 - E_0)}}_{d_0 = \sum_i 1} + \sum_{\mu > 0} e^{-\beta(E_\mu - E_0)} \end{aligned}$$

Mit E_0 , der Grundzustandsenergie, sei hier o.B.d.A. vorausgesetzt, dass gilt

$$E_0 < E_1 < E_2 < \dots, \text{ so dass } \forall \mu \text{ bzw. } \nu > 0 \text{ gilt: } (E_{\mu/\nu} - E_0) > 0$$

Wegen $\lim_{x \rightarrow \infty} e^{-x} = 0$ gilt für alle Terme aus Gleichung 3.18 mit μ bzw. $\nu > 0$

$$e^{-\beta(E_{\mu/\nu} - E_0)} \xrightarrow{\beta \rightarrow \infty} 0$$

Das bedeutet, dass nur Terme mit μ bzw. $\nu = 0$ wegen $e^0 = 1$ im betrachteten Limes für $T \rightarrow 0$ einen nichtverschwindenden Beitrag leisten und zwar den Wert d_0 , der den Entartungsgrad des Grundzustandes E_0 angibt.

Der Zähler reduziert sich zum Kronecker-Delta und die Entropie zu:

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_\nu \left(\frac{\delta_{E_\nu, E_0}}{d_0} \right) \cdot \ln \left(\frac{\delta_{E_\nu, E_0}}{d_0} \right) \\ &= -k_B d_0 \cdot \frac{1}{d_0} \ln \frac{1}{d_0} \\ &\Rightarrow \boxed{S = k_B \ln d_0} \quad (3.19) \end{aligned}$$

Die Entropie misst also für $T = 0$ die Entartung des Grundzustandes und damit die Anzahl der besetzten Niveaus [7]. Für $d_0 = 1$, also bei nichtvorhandener Entartung, wie im Fall des Para- oder Ferromagneten für den Fall $B > 0$, ist $S = 0$. Für alle anderen Werte von d_0 wächst die Entropie wegen der Relation 3.19 logarithmisch an. Der Term $(\partial S / \partial B)_T$ aus der Definition der Kühlrate in Gleichung 3.6 legt eine Proportionalität der Kühlrate mit der, wegen des Vorzeichens in 3.6, negativen Änderungsrate der Entropie mit dem Feld bei konstanter Temperatur fest.

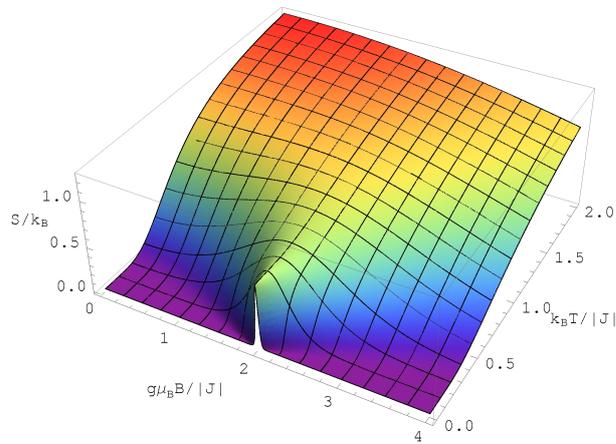


Abbildung 3.15: Entropie S als Funktion der Temperatur und des Magnetfeldes.

Da die hier betrachtete konstante Temperatur $T = 0$ ist, ist die Änderungsrate der Entropie von $S = 0$ fast⁵ überall auf $S = k_B \ln d_0$ genau bei $B = B_k$ sehr gross (siehe Abb. 3.15). Wegen der Singularität der Entropie an dieser Stelle divergiert hier die Kühlrate, was in der Abbildung 3.17 unterstes Bild und in Abbildung 3.16 zu sehen ist.

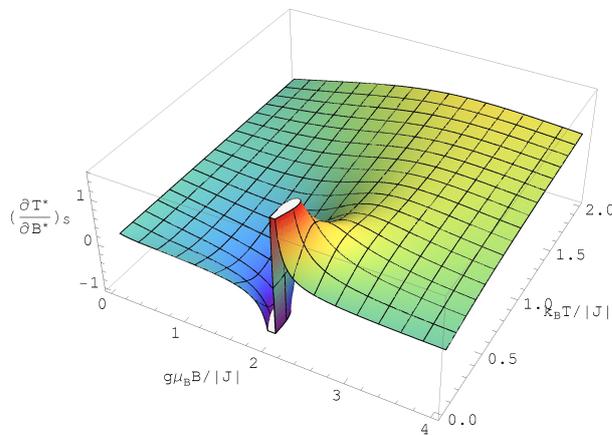


Abbildung 3.16: Die Kühlrate eines antiferromagnetischen Dimers als Funktion von der Temperatur $k_B T$ und des Magnetfeldes $g\mu_B B$, wobei $T^* = k_B T$ und $B^* = g\mu_B B$. $(\partial T^*/\partial B^*)_S$ ist dadurch eine dimensionslose Größe.

⁵Die Entropie ist (für $T = 0$) genau bei B_k singular und für alle anderen $B \neq B_k$ Null.

Nun kann es in Spinsystemen mit $S > 1/2$ bzw. mit mehr als zwei wechselwirkenden Spins vorkommen, dass

1. ein Energieeigenwert E_i in den dazugehörigen M_i mehrfach entartet ist, oder
2. das unterste Zeeman-Niveau eines angeregten Zustandes zum Eigenwert E_i mit M_i langsamer abfällt und entsprechend später das Zeeman-Grundniveau kreuzt, als das unterste Zeeman-Niveau M_j eines höheren angeregten Zustandes $E_j > E_i$ mit $M_j < M_i$.

Die Gesamtentartung mehrerer, sich in einem Punkt kreuzender Zeeman-Niveaus setzt sich aus den Entartungen der Einzelniveaus additiv zusammen. Im ersten Fall bedeutet somit eine Kreuzung des (bisherigen) Zeeman-Grundniveaus mit einem weiteren Niveau nicht mehr eine zweifache Entartung der Energie im Grundzustand an dieser Stelle, sondern eine entsprechend mehrfache. Analoges gilt für den Fall, dass sich mehr als zwei Niveaus an ein und derselben Stelle kreuzen. Dasjenige Niveau zum kleinsten M_i wird anschließend, also unmittelbar nach der Kreuzung zum (neuen) Grundzustandsniveau.

Für die Magnetokalorik eines Spinsystems ist es entscheidend, wie der Vergleich zwischen dem Ferromagneten aus vorigem Abschnitt und dem Antiferromagneten zeigt, dass die Niveauf Kreuzungen und damit die Entartungen im Grundzustand geschehen [1, 7]. Im obigen zweiten Fall trägt somit nur das Zeeman-Niveau zum Energieeigenwert E_j und M_j zur Grundzustandsentartung und zur Kühlrate bei.

Die Grundzustandskreuzungen verursachen nicht nur Singularitäten in der Entropie für $T \rightarrow 0$, sondern auch Sprünge in der Magnetisierung ΔM für $T \rightarrow 0$ des Antiferromagneten (siehe Abb. 3.17 die mittleren beiden Bilder). Beide oben angeführten Fälle tragen dazu bei. Die Größe eines Sprunges kann (in den von mir benutzten Einheiten, siehe Kapitel 4) definiert werden zu [1]

$$\Delta M = |M_0 - M_{min}| \in \left\{ \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \right\} g\mu_B \quad (3.20)$$

also als die Differenz zwischen den magnetischen Quantenzahlen M_i der sich kreuzenden Niveaus, wobei die Indizes '0' für das aktuellen Grundzustandsniveau und 'min' für das tiefstmögliche Zeeman-Niveau des das Grundniveau kreuzenden angeregten Energieniveaus stehen und das Ergebnis halb- oder ganzzahlig sein kann⁶. Wird beispielsweise das Grundniveau zu $M_0 = 0$ vom nächsthöheren zu $M_1 = -1$ gekreuzt, so bedeutet das einen Sprung in der Magnetisierung um $\Delta M = 1 g\mu_B$. Kreuzen sich mehr als zwei Zeeman-Niveaus unterschiedlicher M_i -Zahlen im Grundzustand, so macht das Niveau, das Gleichung 3.20 maximiert, den Sprung aus und wird unmittelbar nach der Kreuzung zum neuen Grundzustandsniveau. Wird eine potenzielle Kreuzung (wie im zweiten Fall beschrieben) über-

⁶Um Missverständnisse zu vermeiden: ΔM steht für Magnetisierung, oder genauer für die Sprunghöhe in der Magnetisierung und mit M_i sind die Quantenzahlen gemeint. Die Sprunghöhe setzt sich somit zusammen aus einer Zahl, gegeben durch M_i und der Einheit $g\mu_B$

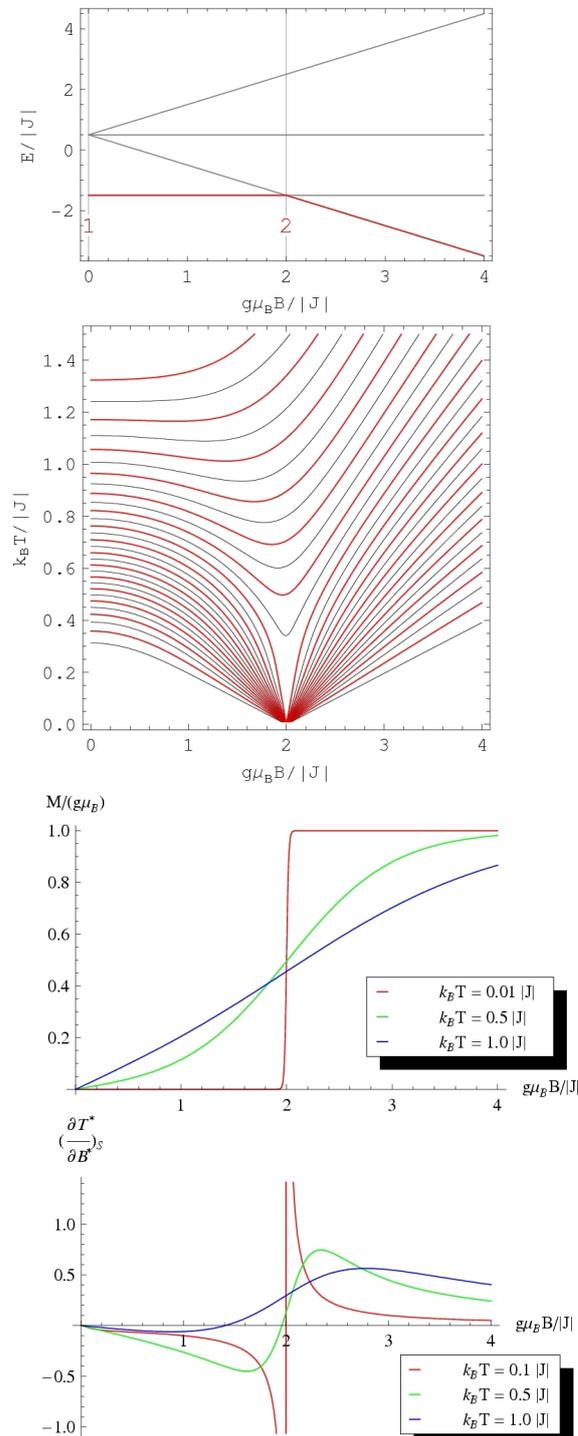


Abbildung 3.17: Eine Kreuzung der Zeeman-Niveaus im Grundzustand bei $B = B_k$ verursacht für $T \rightarrow 0$ eine endlich hohe Singularität der Entropie im Grundzustand, einen Sprung in der Magnetisierung (hier zur Sättigung) und eine adiabatische Temperaturänderung: $:= (\partial T^* / \partial B^*)_S$.

sprungen, so wird der Sprung in der Magnetisierung wegen der Beziehung 3.20 in der Regel größer ausfallen, als wenn sich zwei benachbarten Terme kreuzen würden. Die Sättigungsmagnetisierung entspricht somit in den Einheiten $g\mu_B$ der maximalen magnetischen Quantenzahl. Die Anzahl der Zwischensprünge ist durch die Anzahl der Grundzustandskreuzungen und die dazugehörigen Orte durch die kritischen Magnetfelder B_{k_i} festgelegt. Die Sprünge der Magnetisierung können äquidistant sein, das bedeutet der Abstand zwischen den jeweiligen B_{k_i} ist über den gesamten Magnetfeldbereich gleich. Das ergibt gleich breite Plateaus in der Magnetisierungskurve für (in meinen Berechnungen) $k_B T = 0.01 |J|$. Sie können auch in unterschiedlichen Abständen erfolgen, je nachdem, wann das Zeeman-Grundniveau von einem höherem Term gekreuzt wird. Die Plateaus bleiben in diesem Fall über einen längeren Magnetfeldbereich konstant [1].

3.6 Bipartite und frustrierte Systeme

Systeme miteinander wechselwirkender Spins, wie sie durch das Heisenberg-Modell beschrieben werden, können bipartit oder geometrisch frustriert sein.

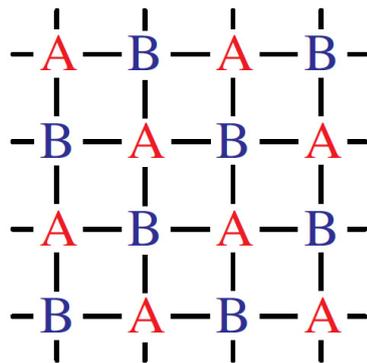


Abbildung 3.18: Schematische Darstellung eines bipartiten Systems, entnommen aus [20]

ter Singlettzustand.

Ein Gitter ist bipartit, wenn man es aus zwei separaten Untergittern aufbauen kann, so dass die Einzelspins des einen Untergitters nur mit Spins des anderen Untergitters in Wechselwirkung treten (siehe Abb. 3.17). Antiferromagnetische bipartite Spinsysteme mit gleichen Untergitter-Spins haben nach der Marshall-Peierls sign rule stets $S = 0$ und damit ein Singlett als Grundzustand [20, 21]. Nach dem Theorem von Lieb, Schulz und Mattis ist der Grundzustand eines bipartiten Antiferromagneten nicht entartet [20, 22, 23]. Der Grundzustand eines antiferromagnetischen bipartiten Spinsystems ist somit ein nichtentarteter

Im Gegensatz zum bipartiten zeichnet sich ein geometrisch frustriertes System [24] dadurch aus, dass im Grundzustand des korrespondierenden klassischen Systems nicht alle Wechselwirkungen gleichzeitig paarweise optimiert werden können [25] oder anders ausgedrückt, wenn nicht alle Energiebeiträge einzeln minimiert werden können. Im antiferromagnetischen Spindreieck ist der klassische Grundzustand beispielsweise nicht durch eine „Spin up“- „Spin down“- „Spin up“- Konfiguration erreichbar, sondern durch eine 120° -Orientierung der benachbarten Spins zueinander.

Antiferromagnetische frustrierte Spinsysteme zeichnen sich durch besonders interessante magnetische wie magnetokalorische Eigenschaften aus [25, 2, 25].

Teil II

**Magnetokalorik kleiner
Spinsysteme**

Kapitel 4

Einleitung

Der besondere Reiz des Antiferromagneten für magnetokalorische Betrachtungen für $B > 0$ wurde im Abschnitt 3.5.3 am Beispiel des Dimers mit Spin $s = 1/2$ ausführlich erklärt. Dies motiviert eine genauere Erforschung von antiferromagnetischen Spinsystemen unterschiedlicher Spinquantenzahlen und unterschiedlicher Anzahl der Einzelspins. Die Wechselwirkungsmatrix J_{ij} soll dabei $J = -1$ im Falle einer vorhandenen Kopplung zwischen zwei Spins und $J = 0$ für den wechselwirkungsfreien Fall sein. Meine Untersuchungen werde ich dabei auf die Beantwortung von drei Fundamentalfragen konzentrieren, die, aus meiner Sicht, auf die Magnetokalorik des jeweils betrachteten Systems einen entscheidenden Einfluß haben:

- 1. Wie wirkt sich eine Änderung der geometrischen Anordnung der Spins bei Systemen gleicher Spinanzahl auf die Magnetokalorik des untersuchten Systems aus?**
 - Welche Unterschiede gibt es zwischen bipartiten und frustrierten Systemen?
 - Welchen Einfluß hat die Anzahl der Wechselwirkungspartner?
- 2. Wie wirkt sich eine Änderung der Spinquantenzahl auf die magnetokalorischen Eigenschaften des betrachteten Systems aus?**
 - Spinsysteme mit bis zu fünf Spins werden dabei bzgl. der Spins $s = 1/2$, $s = 1$, $s = 3/2$ und $s = 2$ miteinander verglichen
 - die übrigen, wegen der höheren Rechenzeit, nur bzgl. der Spins $s = 1/2$ und $s = 1$ (Kap. 9) bzw. nur bzgl. $s = 1/2$ (Kap. 10).
- 3. Wie entscheidend ist, neben der Änderungsrate der Entropie, der Einfluss der Wärmekapazität auf die magnetokalorischen Eigenschaften des untersuchten Spinsystems?**

Observablen

Alle in dieser Arbeit untersuchten Spinsysteme wurden mit Mathematica 6.01 simuliert. Dazu wurde der jeweilige Hamiltonian diagonalisiert und die errechneten Eigenwerte zur Berechnung der Observablen, wie Energie, Entropie, Wärmekapazität, Magnetisierung und Kühlrate benutzt. Die Ergebnisse wurden in sieben Teilbildern graphisch dargestellt und jeweils zu einem Viererbild und einem Dreierbild zusammengefügt. Die Viererbilder zeigen die Auswirkungen der Grundzustandskreuzungen (mit den unterschiedlichen Entartungen an den Kreuzungspunkten) auf die Entropie, die Magnetisierung und die Kühlrate. Die Dreierbilder visualisieren die Wärmekapazität und ihre Auswirkung auf die Kühlrate. Alle Bilder sind so angeordnet, dass ein Vergleich zwischen Systemen gleicher Spinanordnung, aber unterschiedlichen Spins ermöglicht wird. Die folgenden Untersuchungen beziehen sich dann auf die jeweiligen Vierer- und Dreierbilder.

Parameter und ihre Einheiten

Alle in dieser Diplomarbeit berechneten Observablen sind Funktionen der Temperatur und des Magnetfelds. Ich nehme an den Parametern und damit an ihren Einheiten folgende Änderungen vor:

- Der konstante Faktor $g\mu_B/k_B \approx 1.3 K/T$ wird auf $g\mu_B/k_B = 1$ gesetzt, die Kopplungskonstante mit $|J| = 1$ auch. Das führt dazu, dass die Energie E in Einheiten von $|J|$ angegeben werden kann.
- Der Parameter Temperatur T wird als $k_B T$ in Einheiten von $|J|$ gerechnet
- genauso wie das Magnetfeld B , das hier zu $g\mu_B \cdot B$ wird.
- Die Kühlrate aus Gleichung 3.6 wird zu $(\partial k_B T / \partial g\mu_B B)_S$ und somit dimensionslos.
- Die Wärmekapazität C_B , in den Graphiken als C abgebildet, und die Entropie S werden in Einheiten von k_B gerechnet und
- die Magnetisierung in Einheiten von $g\mu_B$.

Die Darstellung des physikalischen Sachverhaltes und seine Visualisierung in den Graphiken wird auf diese Weise vereinfacht. So erfolgen beispielsweise die Zwischensprünge der Magnetisierung nach der Relation 3.20 in halb- bzw. ganzzahligen Schritten.

Modell und Realität

Mathematische Modelle sind zunächst ein Mal (nur) Modelle und die Wirklichkeit ist Wirklichkeit. Modelle haben als Aufgabe die Wirklichkeit zu simulieren und bedienen sich oft idealisierender Annahmen. Sie sollten dabei die geltenden

physikalischen Gesetze und als wahr erkannten Erfahrungstatsachen, wie z.B die Hauptsätze der Thermodynamik, nicht verletzen.

Aus den oberen beiden Bildern der Abbildung 3.17, qualitativ zusammengefasst in Abbildung 4.1, könnte man ableiten, dass aufgrund einer Kreuzung von mindestens zwei Zeeman-Niveaus im Grundzustand, die Entropie für ein bestimmtes Feld B_k bei exakt $T = 0$ (in den Parametern B und T ausgedrückt) den Wert $S = k_B \ln d_0 > 0$ und sonst den Wert $S = 0$ hat. Das wiederum würde bedeuten, dass [26]

- einerseits der absolute Nullpunkt in nur einem Schritt erreichbar wäre - man bräuchte dazu nur das Dimer entlang einer einzigen Adiabaten zu magnetisieren bzw. zu entmagnetisieren - und
- andererseits die Entropie für exakt $T = 0$ in Abhängigkeit vom Magnetfeld B zwei unterschiedliche Werte hätte.

Dies aber widerspricht dem 3. Hauptsatz der Thermodynamik, aus dem eine - in endlich vielen Schritten - prinzipielle Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts gefolgert werden kann, und der die Unabhängigkeit der Entropie für $T = 0$ von allen anderen thermodynamischen Parametern, außer von der Temperatur selbst, fordert. Das bedeutet, dass in der Realität die Entropie bei $T = 0$ ihr Minimum, oder genauer, den Wert $S_0 = 0$ annimmt und zwar unabhängig vom Magnetfeld. Das betrachtete Modell scheint also die reale Physik für $T = 0$ nicht korrekt wiederzugeben.

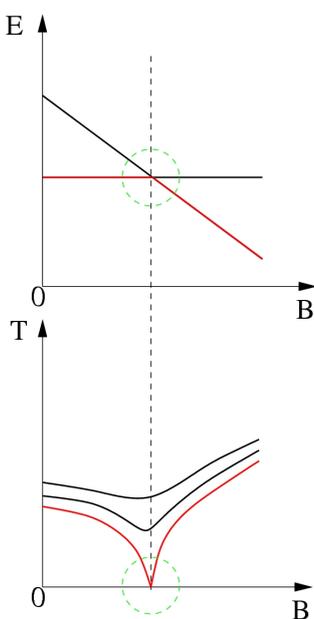


Abbildung 4.1: Modell

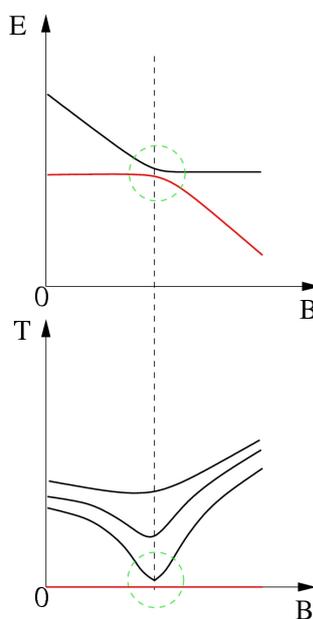


Abbildung 4.2: Realität

Wie sieht der reale Fall aus? Dieser ist in 4.2 dargestellt. An den Stellen der Zeeman-Kreuzungen im Modell, an denen sich zwei Niveaus in genau einem Punkt treffen, nehmen beide (bzw. mehrere) Niveaus denselben Wert an. In der Realität reichen geringste Störfelder, um eine potenzielle Entartung bei $T = 0$ aufzuheben, auch wenn es sich dabei um geringste Energiedifferenzen handelt. Das führt dazu, dass sich die beiden Niveaus im Falle des Dimers nicht wirklich kreuzen, sondern einander lediglich sehr, sehr nahe kommen. Sie „laufen“ aber aneinander vorbei [26]. Für $T > 0$ sind beide Niveaus besetzt und die Entropie nimmt tatsächlich den Wert: $S = k_B \ln d_0 > 0$ an - im Fall eines Dimers mit Spin $1/2$, wo $d_0 = 2$ ist, den Wert: $S = k_B \ln 2$. Für $T = 0$ aber, ist die Entropie, dem 3. Hauptsatz entsprechend, $S_0 = 0$, was in der Abbildung 4.2 durch eine rote, waagerechte Isentrope dargestellt wird.

Da ich in meinen Mathematica-Notebooks im Fall $T \rightarrow 0$ stets mit $T = 0.1$ bzw. $T = 0.01$ rechne, liefert das Modell eine gute Näherung an die Realität, da im realen Fall das angeregte Niveau besetzt und somit die Entropie $S = k_B \ln d_0 > 0$ wird, sobald die Temperatur $T \neq 0$ ist.

Dieses Modell ist somit eine gute Näherung an die Realität und bleibt für den Fall $T \rightarrow 0$, aber $T \neq 0$, mit dem 3. Hauptsatz der Thermodynamik konform [26].

Kapitel 5

2 Spins

5.1 Dimer

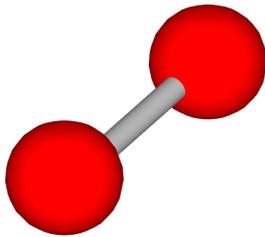


Abbildung 5.1: Dimer

Ein Spin-Dimer, in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt, wobei die Kugeln die Einzelspins und der Stab die antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen ihnen symbolisieren sollen, ist das einfachste Spinsystem für das im Abschnitt 3.5.3 die wichtigsten magnetokalorischen Kausalzusammenhänge bereits erläutert wurden. Nun sollen noch die Fundamentalfragen beantwortet werden. Da das Dimer aus nur zwei Spins besteht, können

keine andere geometrischen Formen, als nur die bereits bestehende, geschaffen werden. Eine Beantwortung der Frage 1 ergibt somit für das Dimer keinen Sinn. Es bleibt zu zeigen, wie sich die Magnetokalorik des Dimers mit der Größe der Spins ändert und welchen Einfluss die Wärmekapazität auf die magnetokalorischen Eigenschaften des Dimers hat.

Betrachtet man die Abbildung 5.2 bis 5.5 von oben nach unten, so sieht man in den vier jeweils obersten Teilbildern, dass ein Dimer, wie jedes bipartite System, einen eindeutigen Grundzustand hat [20]. Der Grundzustand ist für alle vier Spinquantenzahlen bei $g\mu_B B = 0 |J|$ nicht entartet (rote Zahl $\hat{=} d_0$ und hier ist: $d_0 = 1$). Dies gilt auch für jedes Niveau, das (für $g\mu_B B > 0 |J|$) das jeweils aktuelle Grundzustandsniveau kreuzt. Jede Grundzustandskreuzung weist somit eine Grundzustandsentartung von $d_0 = 2$ auf, was typisch für bipartite Systeme ist [26]. Insgesamt weist das Dimer mit wachsendem Magnetfeld und in Abhängigkeit vom Spin ($N \cdot s$) solche Kreuzungen auf ($N \hat{=} \text{Anzahl der Spins}$, $s \hat{=} \text{Spinquantenzahl}$), da sich hier jeweils das tiefste Zeeman-Niveau mit dem tiefsten Zeeman-Niveau zum nächsthöheren Energieeigenwert kreuzen. Die Grundzustandskreuzungen verursachen einerseits eine Zunahme der Entropie im Grundzustand auf jeweils $S = k_B \ln d_0$, mit $d_0 = 2$ für alle hier untersuchten Spinquantenzahlen und Kreuzungen (siehe die jeweils zweiten Teilbilder von oben). Andererseits verursachen sie äquidistante Sprünge in der Magnetisierung bis hin zur Sättigung

(siehe die jeweils zweiten Teilbilder von unten). Das Sättigungsfeld $g\mu_B B_{sat}$ ist dabei diejenige Magnetfeldstärke, oberhalb der es zu keinen weiteren Grundzustandskreuzungen mehr kommt, oder genauer gesagt, die Magnetfeldstärke, bei der sich die Energieniveaus im Grundzustand zum letzten Mal kreuzen. Im Falle des Dimers sind die Sprünge für alle untersuchten Spins vom Betrag $\Delta M = 1g\mu_B$.

Die Kühlrate, die in den jeweils untersten Teilbildern dargestellt ist, ist in ihrer Definition in der Gleichung 3.6 durch die Änderungsrate der Temperatur mit dem Magnetfeld bei konstanter Entropie gegeben. Das entspricht ja gerade dem Verlauf der Isentropen. Die Relation 3.6 in ihre Faktoren zerlegt, zeigt aus welchen Teilbeiträgen sich die Kühlrate zusammensetzt. Einerseits ist sie in T linear sowie proportional der negativen Änderungsrate der Entropie mit dem Feld bei konstant gehaltener Temperatur. Andererseits ist die Kühlrate antiproportional der Wärmekapazität. Die Wärmekapazität C_B , veranschaulicht in den jeweils obersten beiden Teilbilder der Abbildungen 5.6 bis 5.9, ist wegen der Beziehung 3.2 eine Ableitung der inneren Energie nach der Temperatur. Andererseits aber hängt sie wegen der Beziehung 3.5 sowohl mit der Änderungsrate der Entropie mit der Temperatur als auch mit der Temperatur selbst linear zusammen. Setzt man die letzt genannte Relation in die Definitionsgleichung der Kühlrate 3.6, so wird deutlich, dass die adiabatische Temperaturänderung letztlich nur noch von der Variation der Entropie mit dem Magnetfeld und mit der Temperatur abhängt

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S = - \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T / \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B \quad (5.1)$$

Eine Untersuchung der Kühlrate kann somit in zwei Schritten erfolgen:

- durch ein „Scannen“ der Isentropenbilder zur jeweils festen Temperatur, also von unten nach oben. Das entspricht dem Faktor: $-(\partial S/\partial B)_T$ und
- durch ein „Scannen“ der Isentropenbilder zum jeweils festen Magnetfeld, also von links nach rechts. Das entspricht dem Faktor: $(\partial S/\partial T)_B$

Betrachtet man als erstes die Isentropen der vier vorliegenden Spinsysteme (die jeweils zweiten Teilbilder von oben der Abbildungen 5.2 bis 5.5), so kann man hier grob drei Bereiche feststellen, in denen die Isentropen über alle vier Quantenzahlen hinweg ähnlichen Verlauf aufweisen.

1. der Bereich: für $k_B T < 0.5 |J|$ und $g\mu_B B < g\mu_B B_{sat} |J|$
2. der Bereich: für $k_B T > 0.5 |J|$ und $g\mu_B B < g\mu_B B_{sat} |J|$ und
3. der Bereich: $g\mu_B B \geq g\mu_B B_{sat} |J|$ für alle Temperaturen.

Die Isentropen sind Höhenlinien der Entropiefunktion $S(k_B T, g\mu_B B)$. Diese nimmt in der Regel mit der Temperatur zu, daher bedeuten die linienfreien Bereiche im untersten Bereich der Temperaturskala Minima der Entropie und die linienfreie

Bereiche am obersten Ende der abgebildeten Temperaturskala entsprechend Maxima der Entropie. Die Minima bedeuten nicht notwendigerweise absolutes Minimum, also $S = 0$. Der Wert der Entropie ist gegeben durch die Höhe der Entartung des Grundniveaus in diesem Bereich. Beim Dimer ist das Grundzustandsniveau allerdings nur an den Kreuzungspunkten entartet und das auch nur zweifach, so dass die Entropie hier tatsächlich auf ihr absolutes Minimum abfällt (siehe Abb. 3.15 am Beispiel von $s = 1/2$). In den kommenden Kapiteln werden Fälle auftauchen, in denen eine linienfreie Stelle einen von Null verschiedenen Wert annehmen wird.

Im Bereich 1 verlaufen die Isentropen, von ihren Wendepunkten zwischen den Grundzustandskreuzungen abgesehen, sehr steil. Die Abstände zwischen ihnen sind sehr gering. Da die Isentropen Höhenlinien sind, bedeuten geringe Abstände eine größere (negative wie positive) Steigung der Entropiefunktion an dieser Stelle und größere Abstände entsprechend eine geringere Steigung. Da die Größe der Kühlrate gerade der Steigung der Isentropen entspricht, nimmt sie im Bereich der Grundzustandskreuzungen stark zu, was auch in den vier untersten Bildern zu sehen ist.

Beim Vergleich der unterschiedlichen Isentropenbilder muss allerdings beachtet werden, dass die Abstände der Isentropen zueinander nur Relativangaben sind und sich ausschließlich auf das jeweilige Bild beziehen. Geringerer Abstand der Isentropen zueinander in einem bestimmten Bildbereich der einen Abbildung als im selben Bildbereich einer anderen Abbildung muss nicht notwendigerweise bedeuten, dass die Entropie im ersten Fall an dieser Stelle schneller anwächst (bzw. abfällt), als im zweiten Fall. Eine den Vergleich ermöglichende Aussage macht die aus den obersten Bildern abzulesende Höhe der Entartung an dieser Stelle, die als rote Zahl unter einer Grundzustandskreuzung zu finden ist. Da diese wegen der Beziehung 3.19 den Wert der Entropie an dieser Stelle definiert, liefert der Faktor $-(\partial S/\partial B)_T$ für alle Grundzustandskreuzungen und alle Spinquantenzahlen den gleichen Beitrag zur Kühlrate.

Im Fall konstant gehaltener Temperatur $k_B T = 0.1 |J|$, da hier die Änderungsrate der Entropie mit dem Feld am größten ist (siehe unterste vier Teilbilder), bedeutet das beispielsweise: für positiven Anstieg der Entropie, die hier von $S = k_B \ln 1 = 0 k_B$ bei sehr geringer Variation des Magnetfeldes auf $S = k_B \ln 2$ anwächst, ist die Kühlrate, als negative Änderungsrate der Entropie, negativ und entsprechend direkt hinter der Grundzustandskreuzung, wo die Entropie mit dem Feld sehr stark abnimmt, ist die Kühlrate positiv. Genau an den Stellen der insgesamt $(N \cdot s)$ Grundzustandskreuzungen, also für alle kritischen Magnetfelder $g\mu_B B_{k_i}$, divergiert die Kühlrate für $k_B T \rightarrow 0$, da sie als Ableitung der Entropie nach dem Feld damit die Ableitung einer Singularität an dieser Stelle ist (siehe Kapitel 3.5, S.43).

Die obersten beiden 3-d-Plots bzw. 2-d-Plots der Wärmekapazität zeigen einen im betrachteten Temperaturbereich, also für $0 \leq k_B T < 0.5 |J|$ gleichen Verlauf der Wärmekapazität für die betrachteten, festen Felder in den 2-d-Plots. In diesem Bereich liefert die Wärmekapazität praktisch denselben Beitrag zur Kühlrate und das sogar unabhängig von der Spinquantenzahl. Die markanten kühlenartigen loka-

len Minima sind für alle hier betrachteten s annähernd gleich breit (siehe mittlere Bilder). Das gleiche gilt auch für die charakteristischen Nulldurchgänge der Kühlrate (unterste Bilder). Aufgrund der Antiproportionalität zwischen diesen beiden Observablen trägt die Wärmekapazität durch ihre lokale Minima verstärkend zu den Maxima der Kühlrate hinzu.

Im Bereich 2, also für $k_B T > 0.5 |J|$ und $g\mu_B B < g\mu_B B_{sat}$ weisen die Isentropen eine deutlich geringere Steigung auf, was sich in entsprechend geringeren Kühlraten manifestiert (siehe Abb. 5.2 bis 5.5). So haben die Isentropen für z.B. $k_B T = 1 |J|$ mit zunehmendem Spin annähernd die Steigung Null, was zur Folge hat, dass die Kühlrate im Bereich 2 mit zunehmendem Spin annähernd zu Null wird (unterste Bilder, blaue Kurve). Der leichte Anstieg, der Isentropen im obersten Drittel des betrachteten Temperaturbereichs einerseits und das Verhalten der Wärmekapazität (Abb. 5.6 bis 5.9) andererseits sorgen für eine leichte Zunahme der Kühlrate bis zum Sättigungsfeld. Die sich ergebenden „Kuhlen“ der Wärmekapazität, die mit größer werdendem $g\mu_B B_{k_i}$ über einen längeren Temperaturbereich flach bleiben, verursachen aufgrund der Antiproportionalität zwischen der Wärmekapazität und der Kühlrate einen leichten Anstieg der zweitgenannten im betrachteten Temperaturbereich und besonders im Bereich des Sättigungsfeldes (siehe unterste Bilder).

Im Bereich 3, also ab dem Sättigungsfeld, verlaufen die Isentropen annähernd linear, wobei mit zunehmender Entropie die Steigung der Isentropen und damit die Kühlrate, zunehmen. Da die Änderungsrate der Entropie mit dem Magnetfeld mit wachsender Temperatur geringer wird - die Abstände zwischen den Isentropen also zunehmen - sorgt der Faktor $-(\partial S/\partial B)_T$ für positive Kühlraten im Bereich $k_B T > 0.5 |J|$ im Bereich des Sättigungsfeldes. Dieser Beitrag wird konstruktiv durch das letzte und längste lokale Minimum der Wärmekapazität verstärkt.

Wie kommen nun diese markanten „Kuhlen“ zustande? Die oben erwähnte Formel 3.5 liefert hier die Antwort. Betrachtet man exemplarisch die Abbildungen für $s = 1/2$ und verfolgt dort die Änderungsrate der Entropie bei konstant gehaltenem Magnetfeld, sagen wir bei $g\mu_B B = 2.1 |J|$, so steigt zunächst $C_B = T \cdot (\partial S/\partial T)_B$ sehr schnell auf einen relativ hohen Wert an. Da die Entropie hier aber sehr bald ein lokales Maximum erreicht, ist die Änderungsrate der Entropie multipliziert mit der Temperatur praktisch Null, was einen rapiden „Einbruch“ der Wärmekapazität zur Folge hat. Da sich die Entropie aber einerseits, zwar schwach aber kontinuierlich, erhöht und die Temperatur als linearer Faktor andererseits mitberücksichtigt werden muß, steigt die Wärmekapazität langsam an. Abgeschlossen wird die sich so ergebende „Kuhle“ durch einen erneuten Anstieg der Entropie (siehe Abb. 3.15). Da mit zunehmender Magnetisierung des Antiferromagneten seine Entropie erwartungsgemäß sinkt, nimmt die Wärmekapazität entsprechend mit dem Magnetfeld ab. Da die Entropie genau an Stellen der kritischen Magnetfelder für $T = 0$ sofort einen relativ hohen Wert hat, ist die Wärmekapazität an dieser Stelle gleich Null.

Eine zunehmende Spinquantenzahl verursacht im Falle des Dimers keine größere Kühlraten, sondern nur einen Zuwachs der Grundzustandskreuzungen auf ins-

gesamt ($N \cdot s$). Damit ist s für die Anzahl der Entropiesingularitäten bei $k_B T \rightarrow 0$ und für die Anzahl der Sprünge der Magnetisierung verantwortlich. Die Wärmekapazität liefert Beiträge zur Kühlrate besonders durch die Form ihrer charakteristischen lokalen Minima. Den wichtigsten Beitrag zur Kühlrate im Bereich $k_B T \rightarrow 0$ liefert die Entartung des Grundzustands und damit die Änderungsrate der Entropie mit dem Magnetfeld.

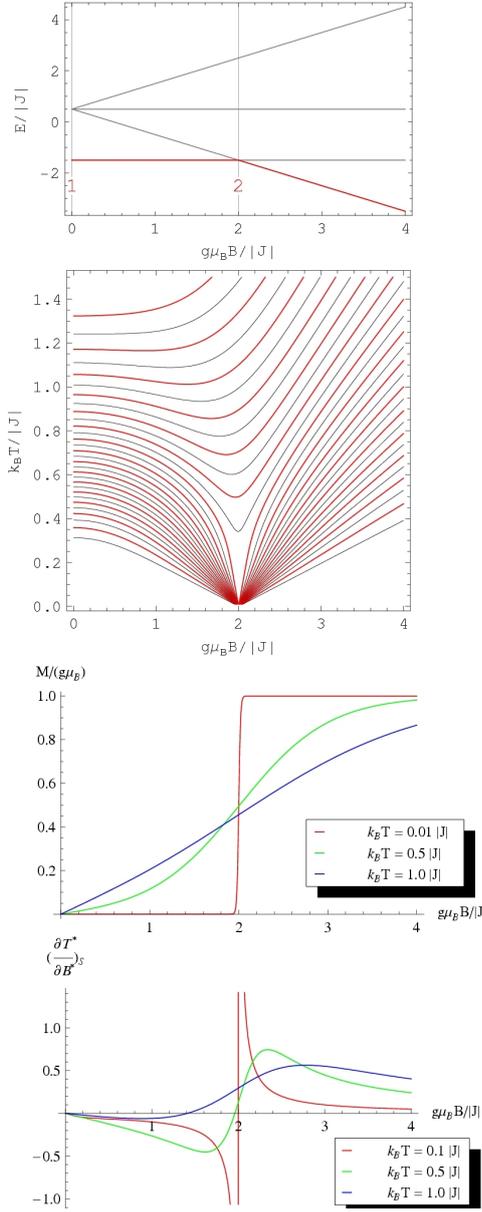


Abbildung 5.2: Dimer, $s = 1/2$

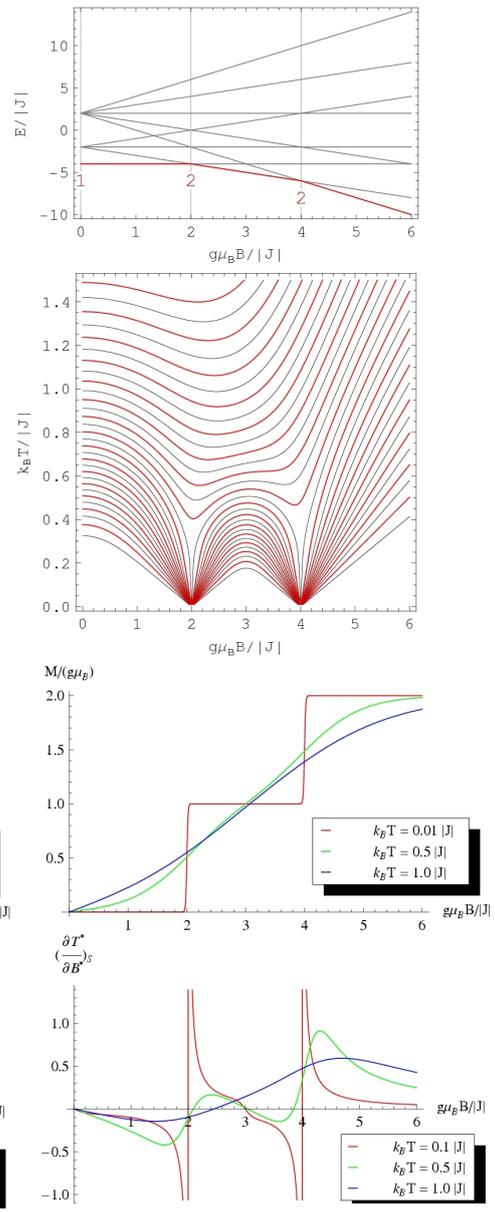


Abbildung 5.3: Dimer, $s = 1$

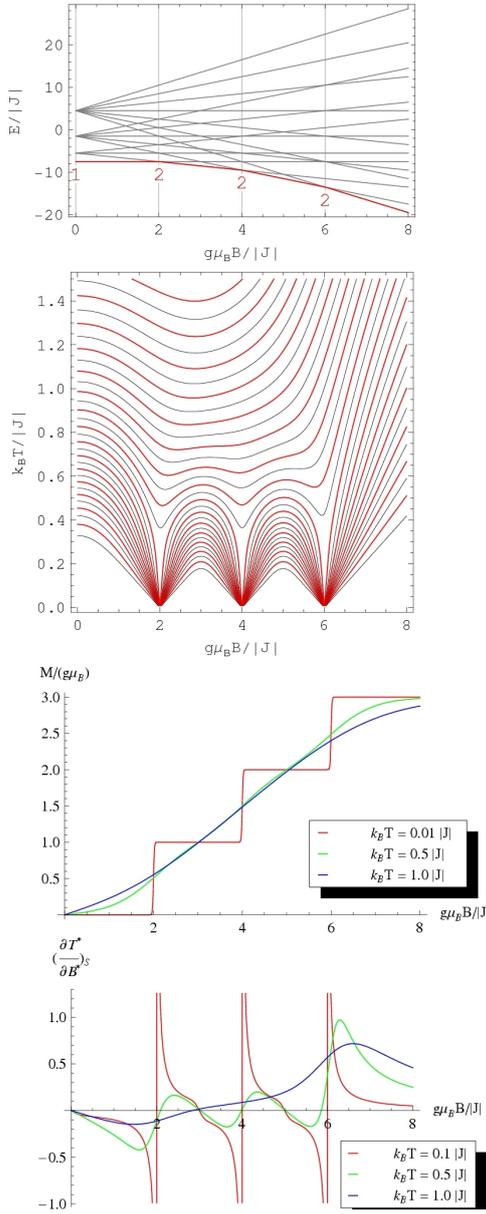


Abbildung 5.4: Dimer, $s=3/2$

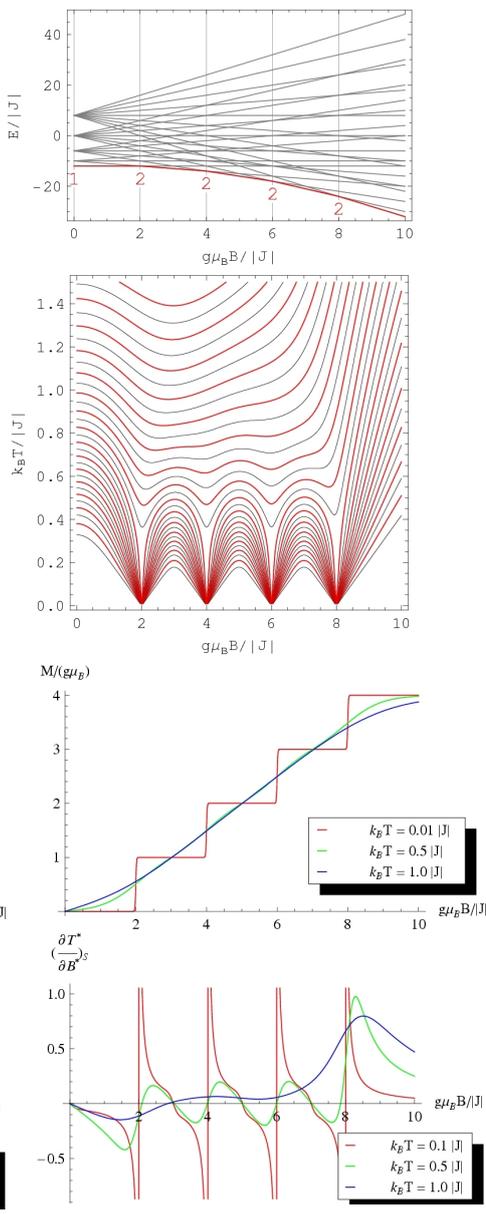
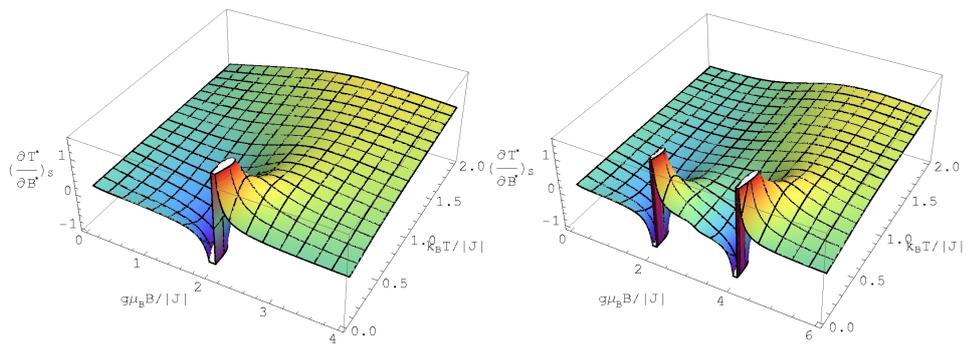
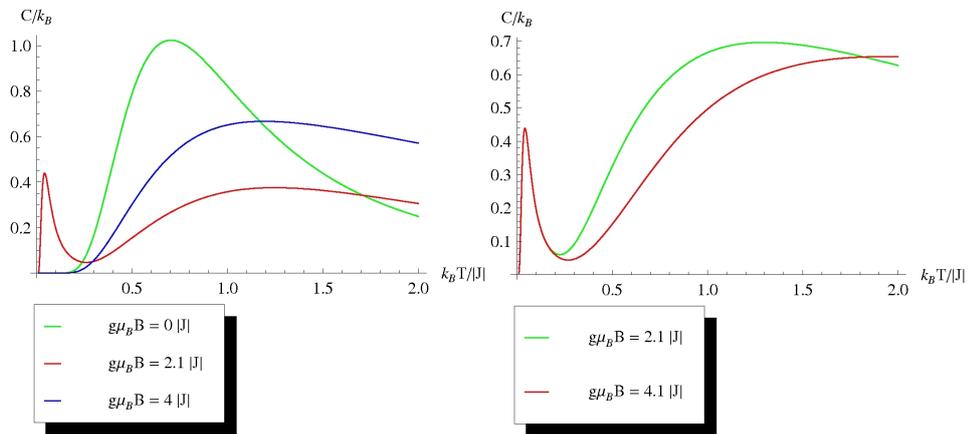
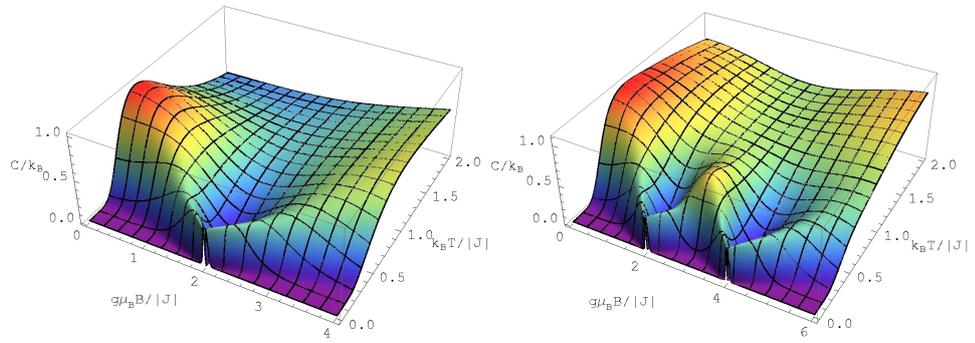
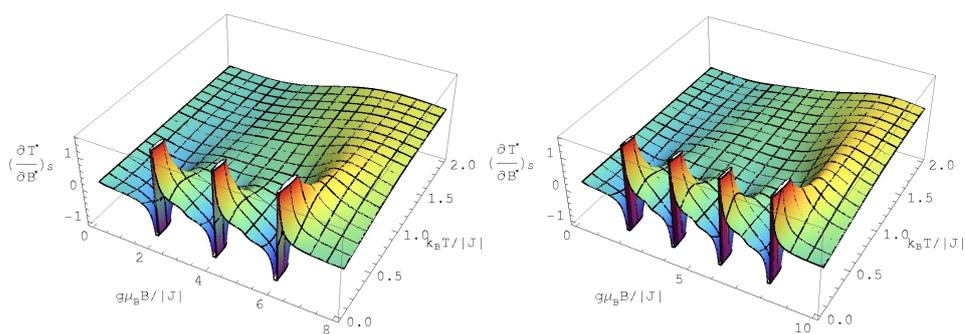
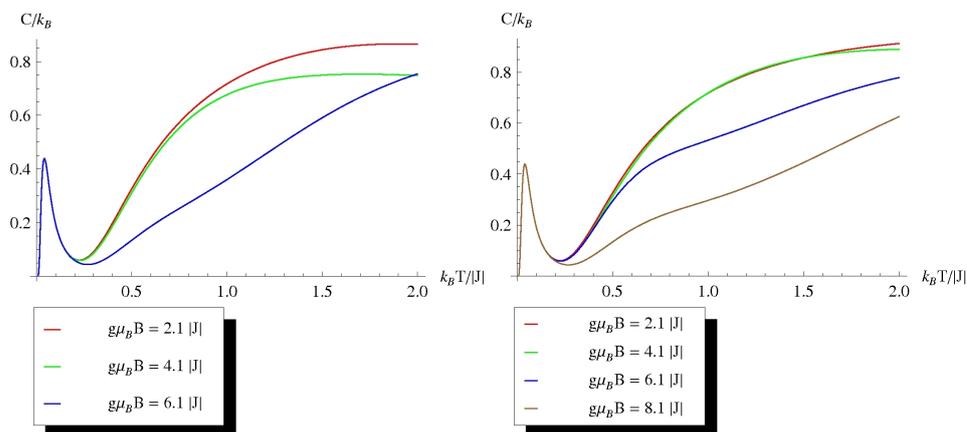
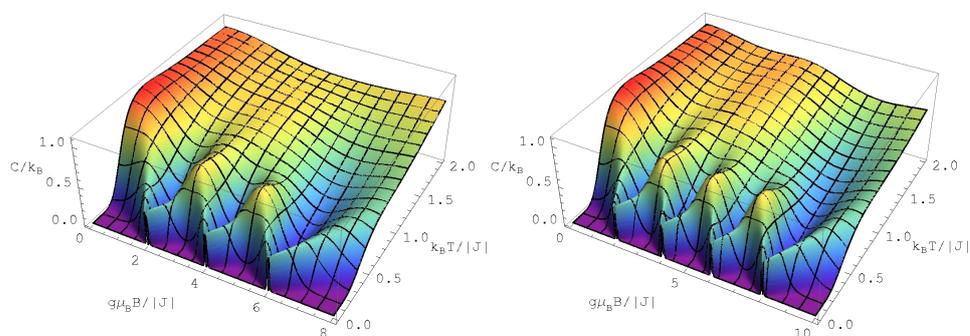


Abbildung 5.5: Dimer, $s=2$

Abbildung 5.6: Dimer, $s = 1/2$ Abbildung 5.7: Dimer, $s = 1$

Abbildung 5.8: Dimer, $s = 3/2$ Abbildung 5.9: Dimer, $s = 2$

Kapitel 6

3 Spins

Ein magnetisches Molekül, das aus drei Spins besteht, kann wie ein Dimer kettenförmig, oder stabförmig aufgebaut sein, das ergibt das Trimer (siehe Abb. 6.1), oder man schließt das Molekül durch eine Kopplung des ersten Spins an den letzten, so dass es ringförmig wird. Das so entstandene Spindreieck bezeichne ich hier mit seinem griechischen Namen: Trigon (siehe Abb. 6.2). Das Trimer ist ein Repräsentant der bipartiten Systeme, während das Trigon ein frustriertes Spinsystem [2] darstellt. Ich werde zunächst die beiden Spinsysteme für sich behandeln und anschließend einen Vergleich ziehen.

6.1 Trimer

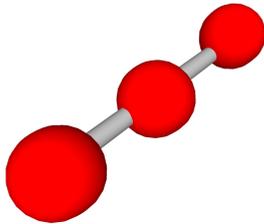


Abbildung 6.1: Trimer

Eine Untersuchung der Magnetokalorik des Spin-Trimers kann zu einer Aufteilung der dazugehörigen Isentropenbilder führen (siehe Abb. 6.3 bis 6.10) in den Bereich 1 bis zur ersten Grundzustandskreuzung und in den Bereich 2 ab dieser.

Im Bereich 2 entspricht die Magnetokalorik des Trimers weitgehend der des im letzten Kapitel besprochenen Dimers. Deswegen soll hier ausschliesslich der Bereich 1 näher untersucht werden.

Betrachtet man die das Trimer darstellenden Abbildungen 6.3 bis 6.6 bis zur ersten Grundzustandskreuzung, so fällt in den obersten Teilbildern zunächst auf, dass der Abschnitt des (roten) Grundzustandsniveaus, im Bereich von $g\mu_B B = 0 |J|$ bis zur ersten Grundzustandskreuzung, im Vergleich zu den Abständen zwischen den restlichen Kreuzungen, auffällig lang ausfällt. Dieser Abschnitt wird mit zunehmendem Spin immer länger. So findet z.B. für $s = 1/2$ die erste Grundzustandskreuzung bei $g\mu_B B = 3 |J|$ statt und für $s = 2$ erst bei $g\mu_B B = 6 |J|$. Wie kommt dieser Effekt zustande? Das Trimer weist zwar - über alle Spinquantenzahlen hinweg - eine sehr geringe Entartung an den Stellen der Grundzustandskreuzungen auf, nämlich $d_0 = 2$, was für bipartite Systeme typisch ist. Bei $g\mu_B B = 0 |J|$

ist aber der Grundzustand in M entartet und zwar für $s = 1/2$ zweifach, für $s = 1$ dreifach, für $s = 3/2$ vierfach und für $s = 2$ fünffach¹, was den obersten Bildern für $g\mu_B B \rightarrow 0$ entnommen werden kann. Die mit wachsender Spinquantenzahl zunehmende Entartung für $k_B T \rightarrow 0$ an dieser Stelle lässt hier die Entropie mit s wachsen und das wiederum führt zur großen Kühlrate. Der Grundzustand besitzt somit für $g\mu_B B > 0$ bis zur ersten Grundzustandskreuzung stets ein abfallendes Zeeman-Niveau und das zu einem immer größeren $|M|$, was dazu führt, dass er entsprechend später vom geeigneten höheren Niveau gekreuzt wird.

Die Anzahl verschiedener Energieeigenwerte beim Trimer ist (im direkten Vergleich mit dem Trigon aus Abschnitt 6.2) recht hoch und nimmt mit wachsendem Spin stark zu. Sind es für $s = 1/2$ noch 3 unterschiedliche Eigenwerte, so sind es für $s = 2$ bereits 13. Seine Zustandsdichte ist also stärker über den von den Energieeigenwerten aufgespannten Energiebereich verteilt. Die dazugehörigen Graphiken (Abb. 6.3 bis 6.6 ganz oben) veranschaulichen diesen Sachverhalt.

Die enge Nachbarschaft der Energieniveaus begünstigt zusätzlich den hohen Anstieg der Entropie mit der Temperatur im Bereich $g\mu_B B \rightarrow 0 |J|$. Da die Entropie ein Maß für die Anzahl der mikroskopisch erreichbaren Zustände ist, gibt es für das Trimer, sobald $T \neq 0$ wird, mehr erreichbare unterschiedliche Energieniveaus, als z.B. im Falle des Trigons - um einen kurzen Vergleich vorwegzunehmen. Es gibt einfach mehr angeregte Niveaus, für die die Besetzungswahrscheinlichkeit mit der Temperatur steigt, als dies für das Trigon der Fall ist. Die Entropie in diesem Bereich wächst somit mit Temperatur und Spin stark an, was man an den Isentropen des jeweiligen Trimers ablesen kann, die in den zweitobersten Teilbildern illustriert werden. Markant ist das mit zunehmendem Spin in immer höhere Temperaturbereiche hineinragende, Delta-förmige Gebiet der minimalen Entropie $S = 0$, das sich zwischen $g\mu_B B = 0 |J|$ und dem Magnetfeld der ersten Grundzustandskreuzung erstreckt. Der Grund für dieses Entropieminimum sowie für die anderen, ähnlich geformten, jedoch von ihrer Fläche her kleineren Entropieminima zwischen den übrigen Kreuzungen, sind (unterschiedlich große) Energielücken zwischen der Grundzustandskreuzung und eine direkt darüber liegenden Kreuzung der angeregten Niveaus.

Die Sprünge in der Magnetisierung für $k_B T \rightarrow 0$, illustriert in den Abbildungen 6.3 bis 6.6, werden mit wachsendem s immer höher. Der Grund dafür ist nach Gleichung 3.20 die wachsende magnetische Quantenzahl M , des Grundzustandes, die für das Spin-1/2-System $M = -1/2$ beträgt, für das Spin-1-System $M = -1$, für das Spin-3/2-System $M = -3/2$ und für das Spin-2-System $M = -2$. Da

¹In den hier untersuchten Spinsystemen treten zwei Arten von Energieentartung auf: Bei der Diagonalisierung des Heisenberghamiltonians $\mathcal{H}(M)$ (siehe Gleichung 2.18) für alle M kann es vorkommen, dass es zu einem M mehrere gleiche Energieeigenwerte gibt. Die zweite Möglichkeit ist, dass ein Energieeigenwert in M mehrfach entartet ist. Da das Magnetfeld die zweite Art der Entartung aufhebt, ist sie nur für den Fall $g\mu_B B = 0 |J|$ von Bedeutung. Der von mir implementierte Algorithmus berücksichtigt nur die erste Art von Entartung. In den Bildern der Zeeman-Niveaus ist diese zweite Art in der Anzahl der Energieterme, in die der ursprüngliche Grundzustand für $g\mu_B B > 0$ aufsplittet, veranschaulicht.

hier keine Niveauskreuzung stattfindet, entfällt entsprechend in der Relation 3.20 der zweite Summand.

Der Einfluss der Wärmekapazität auf die Kühlrate des Trimers ist in den Abbildungen 6.7 bis 6.10 dargestellt. Wie im Fall des Dimers ergeben sich charakteristische, kühlenähnliche lokale Minima in den Hyperflächen, der zum jeweiligen s dazugehörigen Wärmekapazitäten, die aber im Gegensatz zum Erstgenannten mit wachsendem Spin und Temperatur länger werden. Dies sieht man besonders gut im Fall von $s = 2$, wo die lokalen Minima, in der Abbildung 6.10 als rote Kurven für $g\mu_B B = 0.1 |J|$ dargestellt, bis in den Bereich von $k_B T = 1.0 |J|$ hineinragen und aufgrund der bereits diskutierten Antiproportionalität zwischen Wärmekapazität und Kühlrate zur letzteren beitragen sowie die Breite der Peaks der Kühlrate mitprägen. Das wird besonders gut am Beispiel der jeweils ersten und größten Peaks (unterste Bilder) bei $g\mu_B B \approx 0$ veranschaulicht. Ihre Breite (auf der Temperaturskala) nimmt in etwa mit der Breite der dazugehörigen lokalen Minima der Wärmekapazitäten zu (mittlere Bilder).

Das Trimer weist somit als bipartites Spinsystem ab der ersten Grundzustandskreuzung nur die kleinstmöglichen und von s unabhängigen Entartungen von $d_0 = 2$ an der Stelle einer jeden weiteren Kreuzung auf. Der daraus resultierende Verlauf der Isentropen und damit der Entropiefunktion verursacht die für Antiferromagnete typischen, divergierenden Kühlratenpeaks für kleine Temperaturen bis ca. $k_B T < 0.5 |J|$. Bei geringster Variation des Magnetfeldes dürfte die Kühlrate an diesen Stellen aber nicht so schnell ansteigen bzw. abfallen, wie im Bereich $g\mu_B B \rightarrow 0$, wo die spinabhängige Entartung des Grundzustandes deutlich höhere Entropiewerte verursacht und folglich auch größere Änderungsraten der Entropie mit dem Feld, also Kühlraten, zur Folge hat, die zudem über einen längeren Abschnitt der Temperaturskala relativ hoch bleiben. Dies lässt sich aus den untersten Bildern der Abbildungen 6.3 bis 6.6 nicht eindeutig ablesen, was aber mit dem logarithmischen Wachstum der Entropie (Gleichung 3.19) zusammenhängen dürfte. Die Spinabhängigkeit der Kühlrate im Bereich des Magnetfeldnullpunkts lässt sich aber an der roten Kurve für $k_B T = 0.1 |J|$ verifizieren.

6.2 Trigon

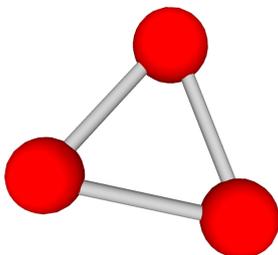
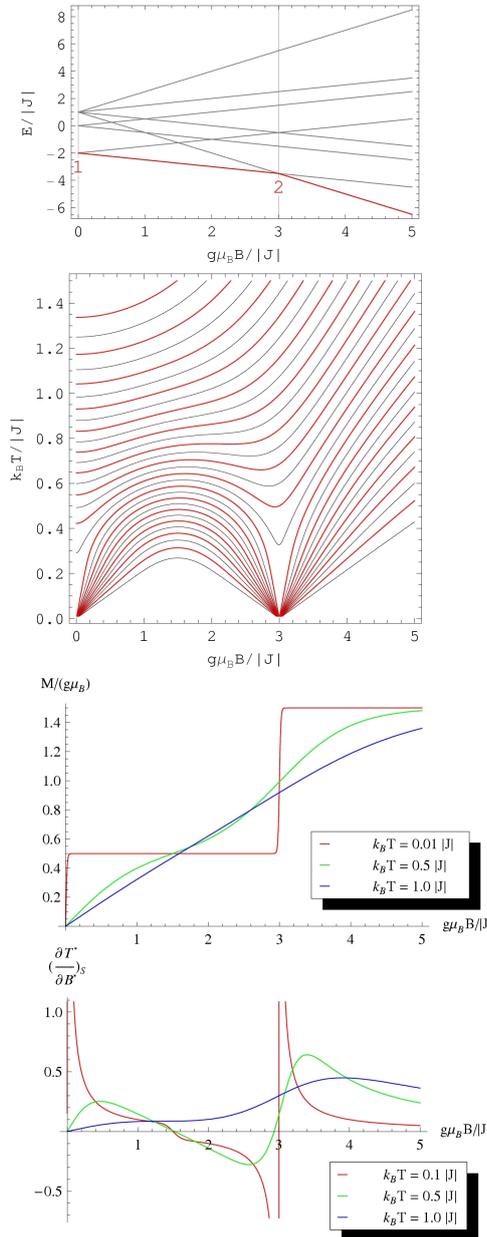
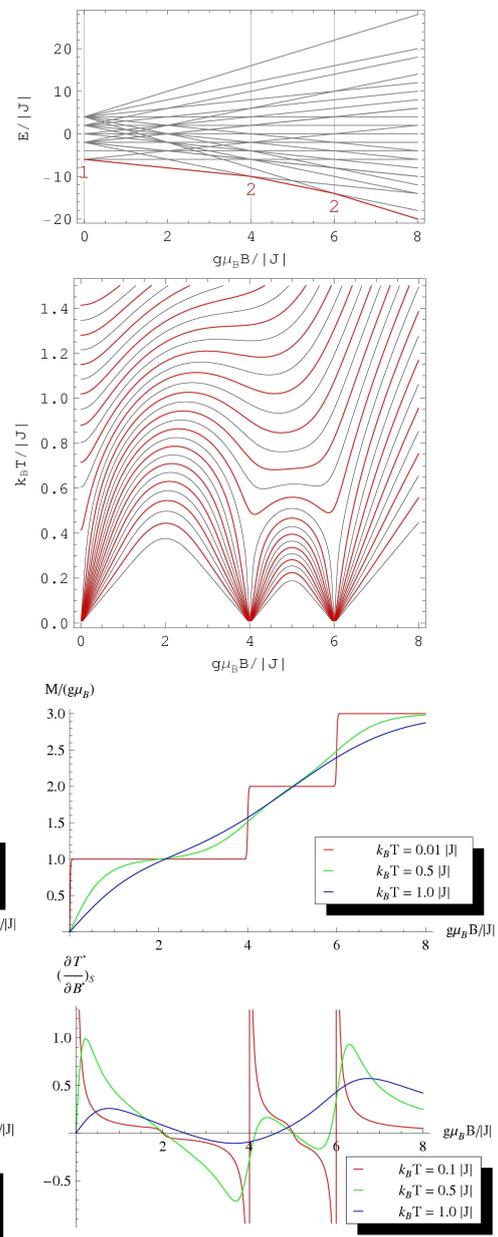


Abbildung 6.2: Trigon

Im Gegensatz zum Trimer wechselwirkt im Trigon, dem Repräsentanten eines frustrierten Spinsystems, jeder Einzelspin mit zwei Wechselwirkungspartnern. Damit sind alle Austauschmöglichkeiten ausgeschöpft. Im Trimer dagegen haben die beiden äußeren Spins nur jeweils einen Austauschpartner. Vergleicht man die Zeeman-Niveaus des Trimers mit denen des Trigons (siehe Abb. 6.11 bis 6.14), so fällt auf, dass die Zustandsdichte beim Trimer eher zwischen dem Energiemaximum und -minimum verteilt ist, während sie beim Trigon stärker auf be-

Abbildung 6.3: Trimer, $s = 1/2$ Abbildung 6.4: Trimer, $s = 1$

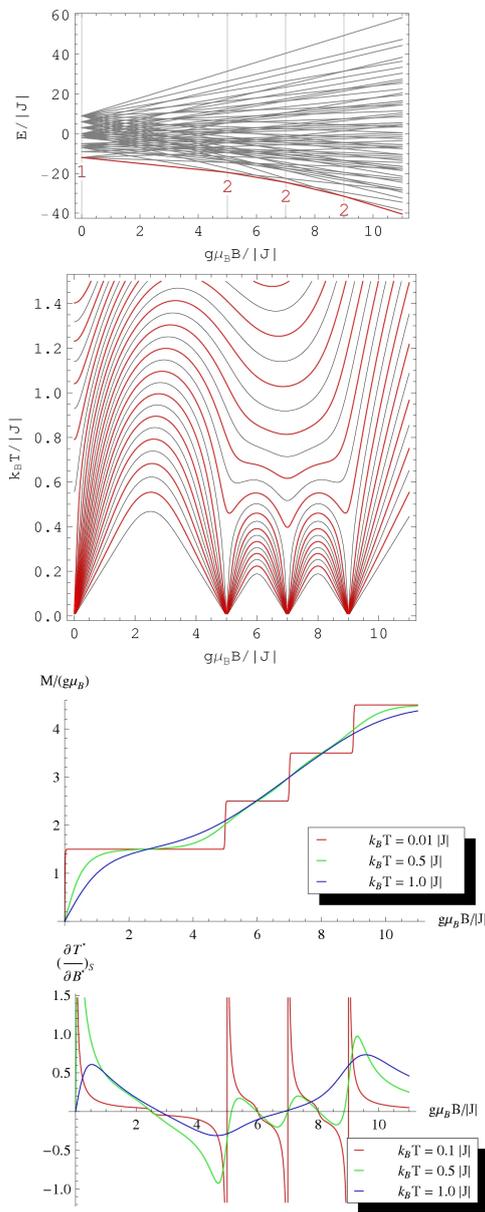


Abbildung 6.5: Trimer, $s=3/2$

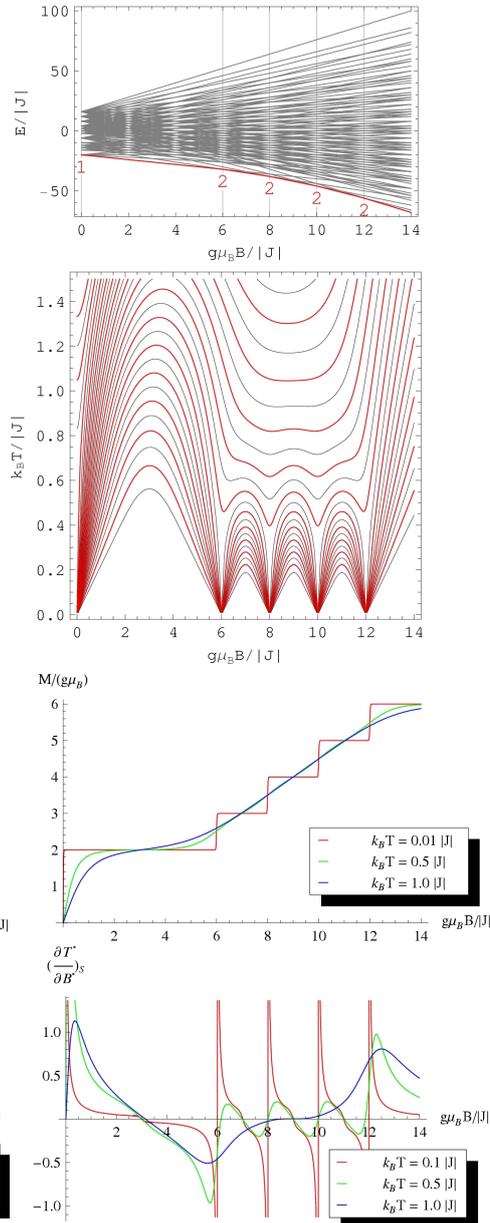
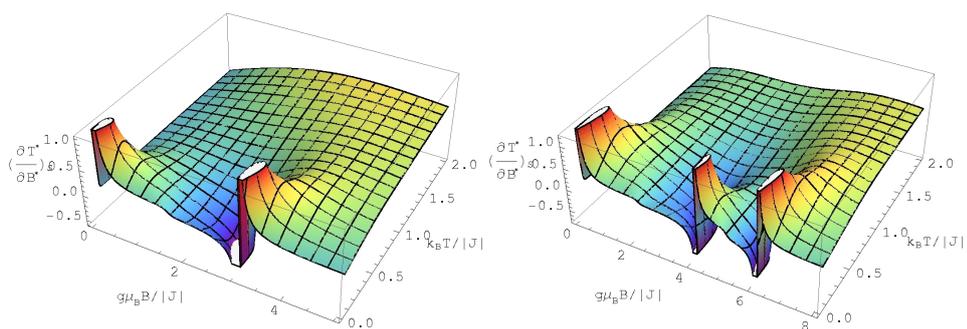
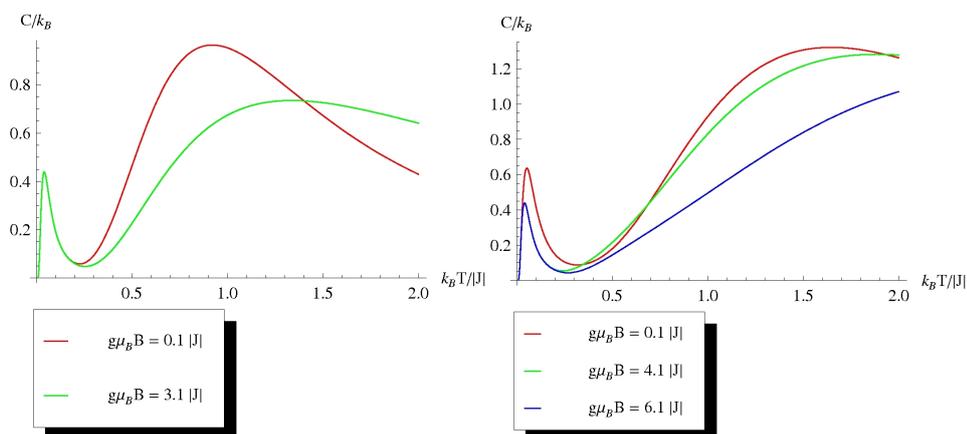
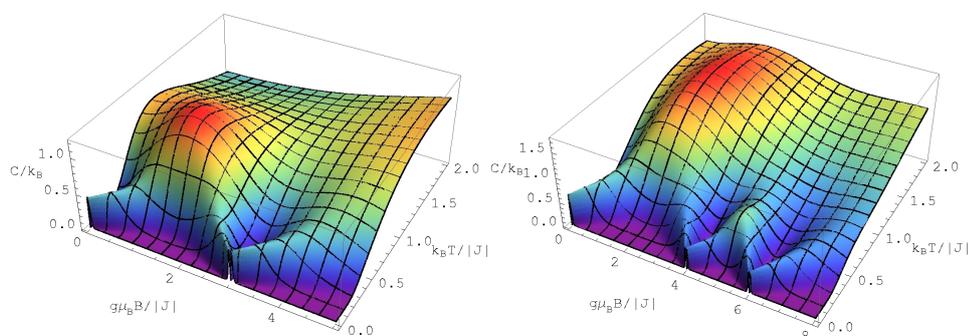


Abbildung 6.6: Trimer, $s=2$

Abbildung 6.7: Trimer, $s = 1/2$ Abbildung 6.8: Trimer, $s = 1$

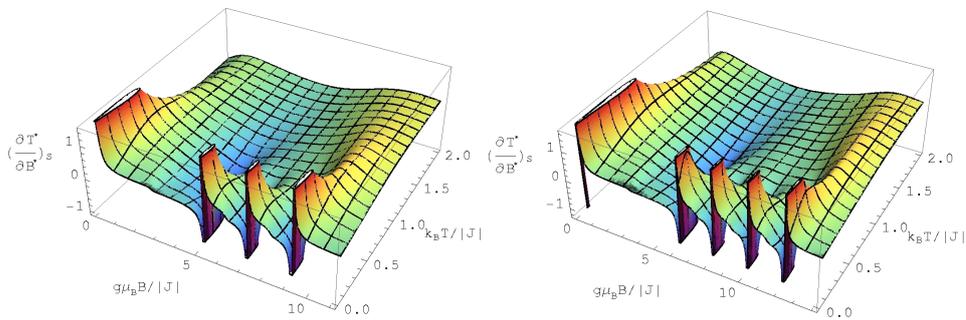
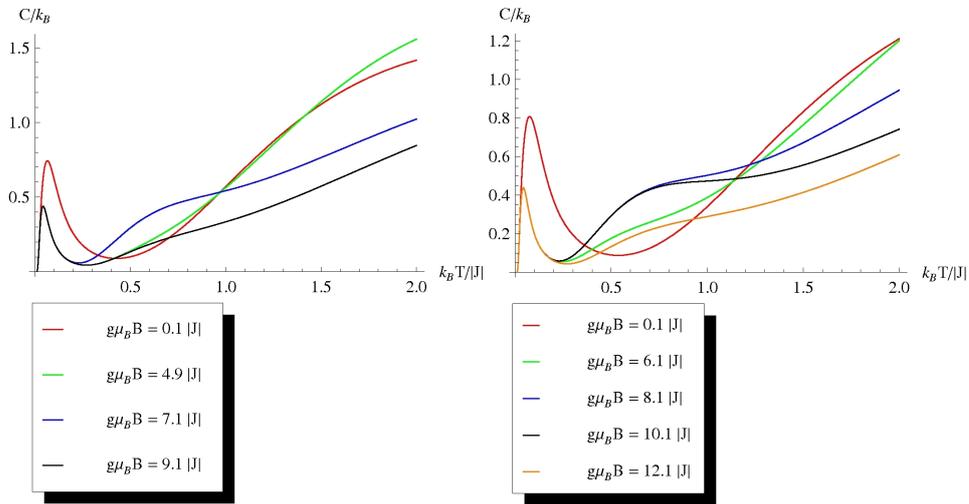
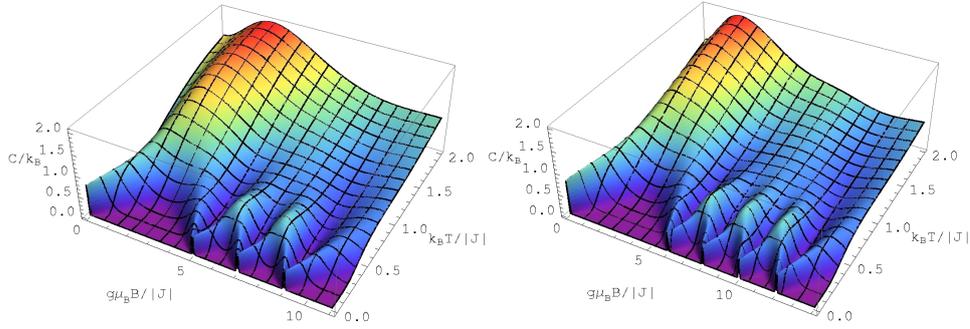
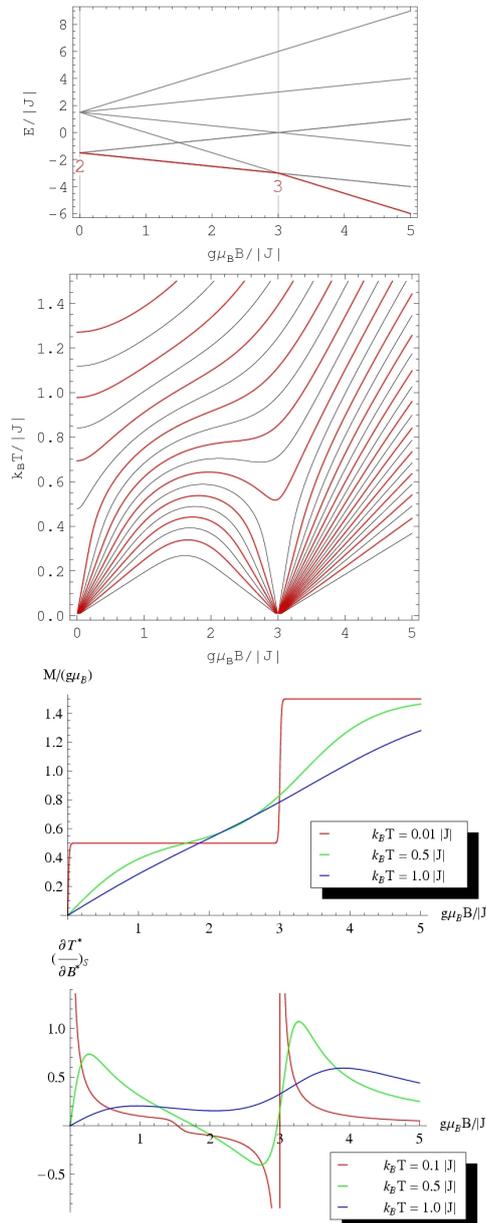
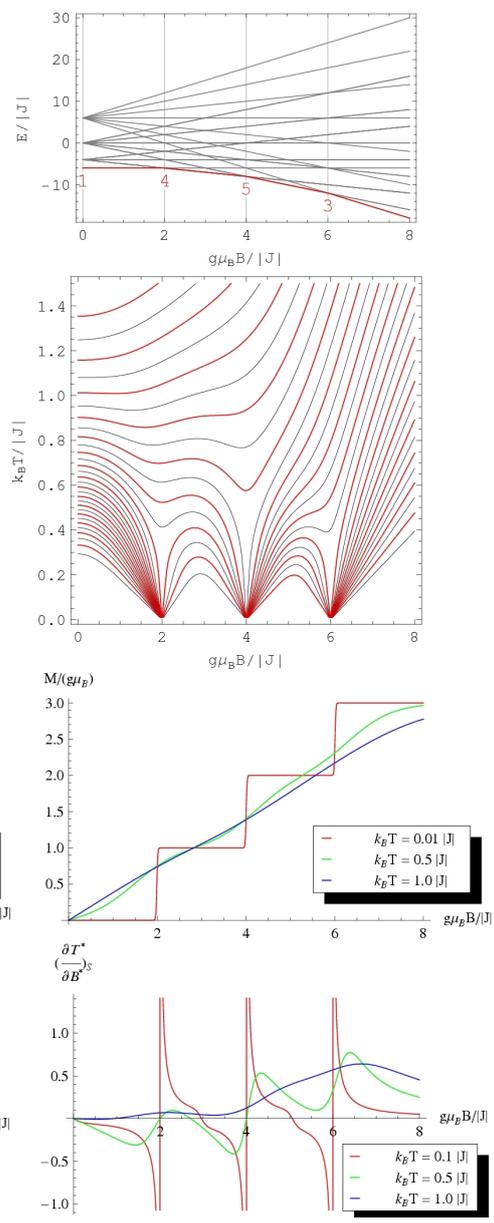


Abbildung 6.9: Trimer, $s = 3/2$

Abbildung 6.10: Trimer, $s = 2$

Abbildung 6.11: Trigon, $s = 1/2$ Abbildung 6.12: Trigon, $s = 1$

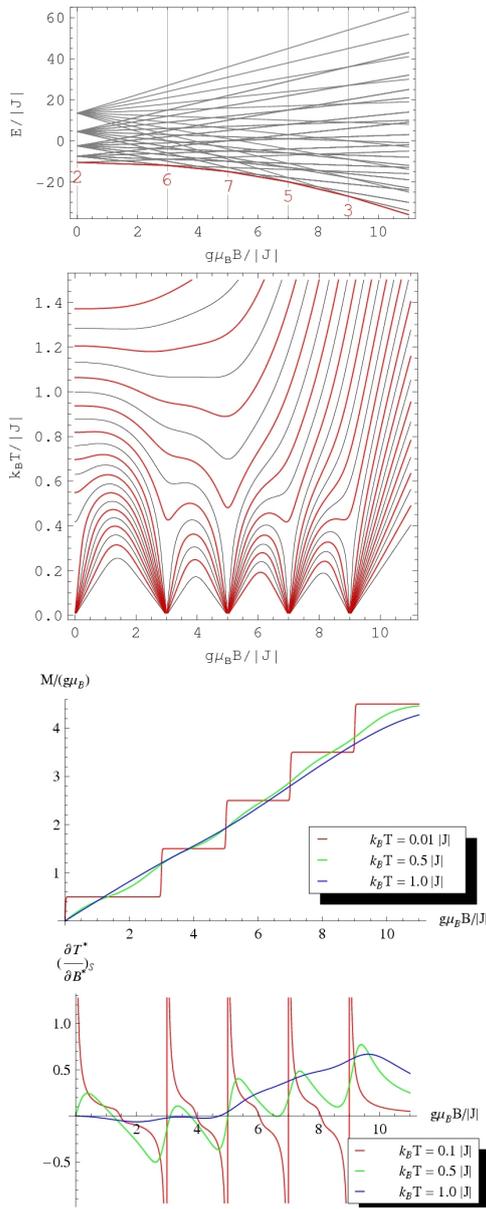


Abbildung 6.13: Trigon, $s = 3/2$

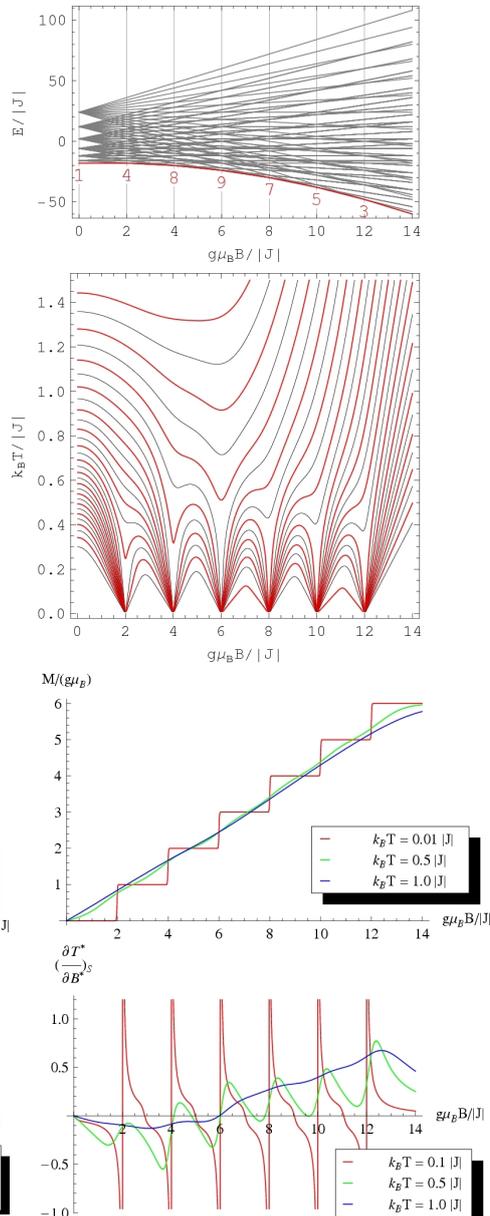
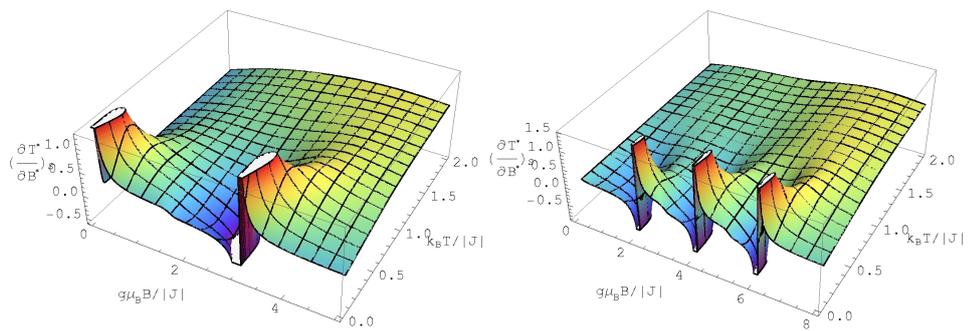
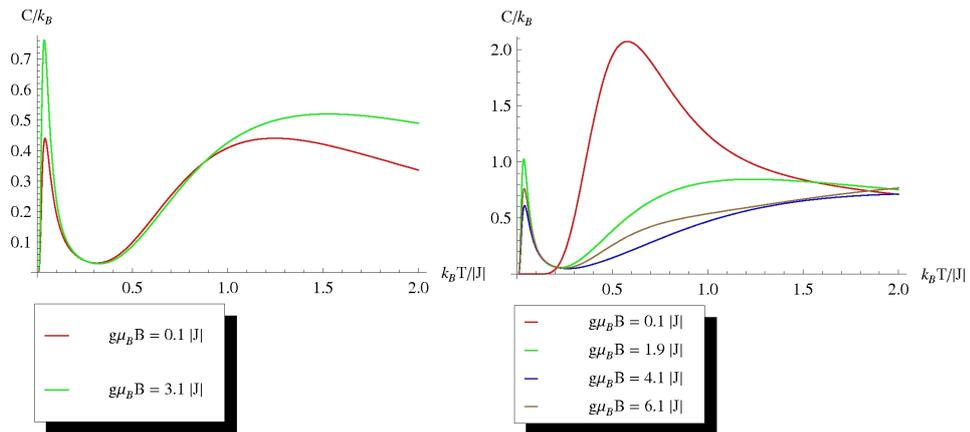
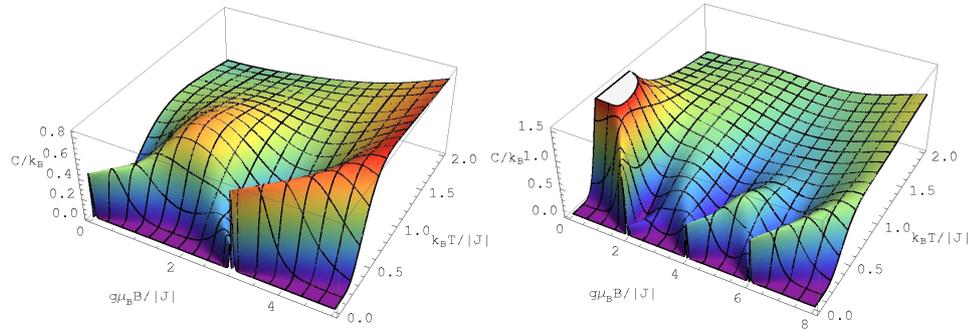


Abbildung 6.14: Trigon, $s = 2$

Abbildung 6.15: Trigon, $s = 1/2$ Abbildung 6.16: Trigon, $s = 1$

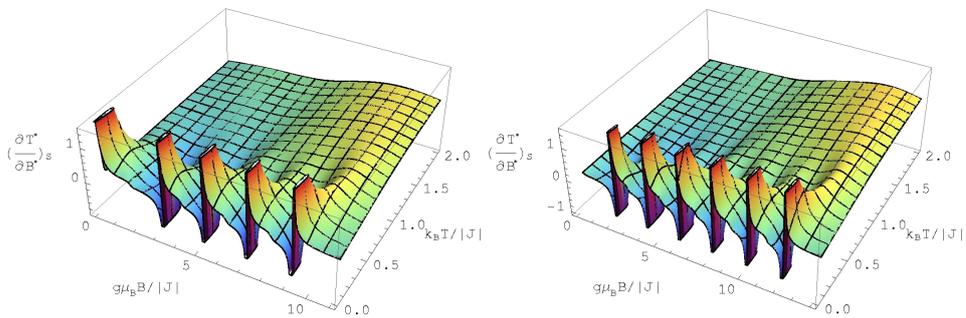
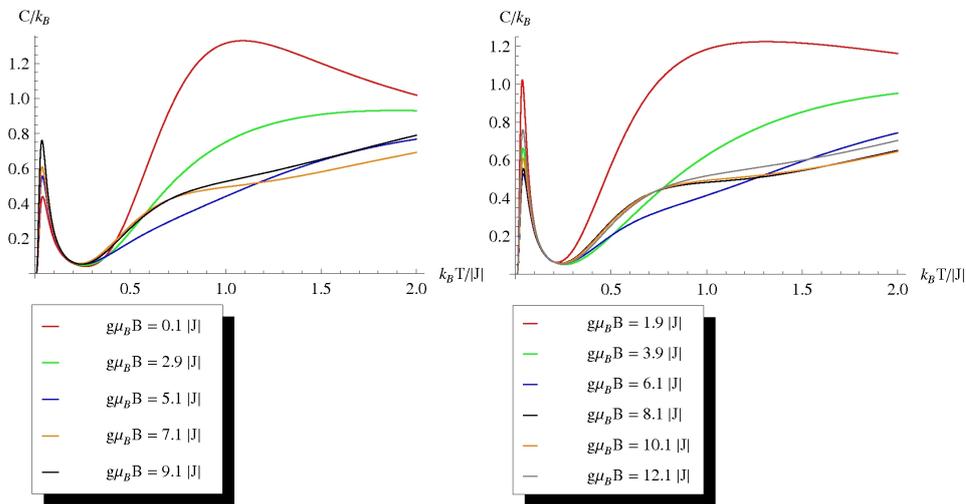
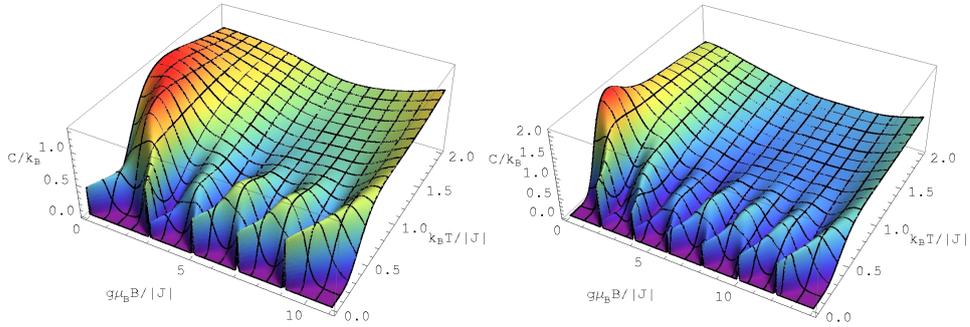


Abbildung 6.17: Trigon, $s = 3/2$

Abbildung 6.18: Trigon, $s = 2$

stimmte Energiewerte lokalisiert ist. Da die Gesamtzahl der Energieeigenenwerte aufgrund derselben Dimension der Heisenberghamiltonmatrix (Beziehung 2.3) gleich sein muss, sind die verschiedenen (angeregten) Energieniveaus des Trignons folglich stärker entartet, als die des Trimers, was sich auch an den Stellen der Grundzustandskreuzungen bemerkbar macht, wo sich zwei jeweils mehrfach entartete Niveaus kreuzen und wo sich ihre Einzelentartungen zur Grundzustandsentartung addieren (siehe Abschnitt 3.5.3).

Da der einzige Unterschied zwischen den beiden Spinsystemen die oben angesprochene Absättigung der potenziellen Wechselwirkungsmöglichkeiten ist, bedeutet das, dass dieser Aspekt für die Höhe der Entartung eines Zeeman-Niveaus eine wichtige Rolle spielt.

Aufgrund der höheren Entartungen an den Stellen der Grundzustandskreuzungen, weisen die Isentropen in den dazugehörigen Bildern einerseits eine sehr hohe Steigung auf und andererseits verlaufen sie sehr eng nebeneinander. Das bedeutet, dass hier - besonders für $k_B T \rightarrow 0$ - die Änderungsrate der Entropie mit dem Feld $(\partial S / \partial B)_T$ und damit die Kühlrate sehr groß ausfallen. Leider geben die untersten 2D-Plots die Größe der Kühlrate für $k_B T = 0.1 |J|$ nicht wirklich gut wieder. Man kann aus ihnen nicht eindeutig erkennen, dass z.B. die Kühlrate des Trignons mit $s = 2$ größer ist als die des Trimers mit gleichem s . Als wichtigste „Werkzeuge“ müssen daher die Zeeman-Niveaus mit den Grundzustandsentartungen und vor allem die Isentropen angesehen werden, insbesondere da die Kühlrate wegen der Relation 5.1 allein auf die Änderungsrate der Entropie reduziert werden kann.

Betrachtet man also die Isentropenbilder des Trignons zu allen vier Spinquantenzahlen, so fällt - im Gegensatz zu bisherigen Systemen - ein Zustreben des Entropiemaximums zum Mittelpunkt des abgebildeten Magnetfeldbereichs auf. Dieses Verhalten ist darin begründet, dass die Grundzustandsentartungen zur Mitte hin der betrachteten Magnetfeldskala (vom $s-1/2$ -Trigon abgesehen) zunehmen und von da an wieder kleiner werden.

Die Trignons mit halbzahligen Spinquantenzahlen weisen einen entarteten Grundzustand für $g\mu_B B = 0$ auf und damit ein abfallendes Grundniveau mit $M = -1/2$ bereits vor der ersten Kreuzung. Das führt wie beim Trimer dazu, dass dieses Grundniveau erst relativ spät von einem darüberliegenden angeregten Niveau gekreuzt werden kann. Im Falle des Trignons handelt es in beiden Fällen um ein Niveau mit $M = -1$, so dass die Sprünge in der Magnetisierung, wegen der Beziehung 3.20 jeweils $\Delta M = 0.5 g\mu_B$ betragen und die darauffolgenden Plateaus länger sind, als nach allen weiteren Sprüngen. Ab der ersten Grundzustandskreuzung erfolgen die Sprünge für alle s äquidistant. Die relativ großen Energielücken, zwischen dem Grundniveau und der darüberliegenden nächsten Kreuzung (siehe Bilder der Zeeman-Niveaus) führen zwischen $g\mu_B B = 0$ und der ersten Grundzustandskreuzung zu einem größeren „Delta“ des lokalen Entropieminimums als zwischen den restlichen Kreuzungen (siehe Bilder der Isentropen).

Die Wärmekapazität (siehe Abb. 6.15 bis 6.18) mit ihren markanten lokalen Minima prägt, wie schon in vorherigen Abschnitten erwähnt, die Breite der Peaks der Kühlrate. Sind nämlich die kühlenartigen Minima nicht gleich breit, wie es z.B.

bei $s = 2$ für $g\mu_B B = 1.9|J|$ der Fall ist, so fallen die Peaks (unterste Bilder) ebenfalls unterschiedlich breit aus.

6.3 Fazit

Das Trimer, als Repräsentant eines kettenartigen Spinsystems, weist im Bereich der Grundzustandskreuzungen deutlich geringere Entartung auf als das ringartige Trigon, dessen Entartungen mit dem Spin zunehmen. Aus diesem Grund liefert es in diesen Bereichen deutlich höhere Kühlraten als das Trigon. Das letztere weist eine mit der Spinquantenzahl wachsende Entartung des Grundzustands in M auf, was ebenfalls hohe Änderungsraten der Entropie im Bereich des Magnetfeldnullpunkts zur Folge hat. Beide Spinsysteme veranschaulichen die generelle Abhängigkeit der Kühlrate von der Grundzustandsentartung. Eine Abhängigkeit der Entartungen der Energie von dem Grad der Absättigung der potenziellen Wechselwirkungsmöglichkeiten ist hier ebenfalls zu erkennen. Die Abhängigkeit der Kühlrate von der Spinquantenzahl ist im Falle des frustrierten Spinsystem erkennbar und im Falle des bipartiten Systems nur dort, wo ein Grundniveau in sich mehrfach entartet ist, nämlich bei $g\mu_B B = 0$.

Kapitel 7

4 Spins

Vier Spins bieten wenigstens drei Möglichkeiten an, diese räumlich anzuordnen. Als Kette wechselwirkt jeder Spin mit höchstens zwei weiteren Spins. Die beiden Spins am Anfang und Ende der Kette haben dann nur einen Austauschpartner. In einem Ring hat jeder Spin genau zwei Nachbarn, mit denen er wechselwirken kann. Ordnet man die Spins so an, dass jeder von ihnen mit allen anderen wechselwirken kann, so ergibt sich die räumliche Struktur des Tetraeders - wenn die Bindungslängen natürlich alle als gleich angenommen werden können. Die Anordnung der Spins gibt somit die Anzahl der Wechselwirkungspartner bei gleichbleibender Anzahl der Einzelspins vor.

7.1 Tetramer und Tetragon

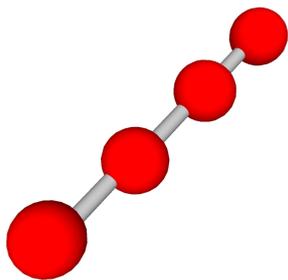


Abbildung 7.1: Tetramer

Das Tetramer, eine nichtgeschlossene Kette (siehe Abb. 7.1), und das Tetragon, ein Ring (siehe Abb. 7.2), sind Vertreter der bipartiten, und damit nicht frustrierten, Spinsysteme. Da sie sich bzgl. ihrer magnetokalorischen Eigenschaften einander sehr ähneln, untersuche ich sie in diesem Abschnitt in Form eines Vergleichs.

Als bipartite Spinsysteme weisen das Tetramer und das Tetragon an den Stellen der Grundzustandskreuzungen beide dieselbe Entartung auf (oberste Teilbilder der Abbildungen 7.4 bis 7.7 und 7.12 bis 7.15). Die Anzahl der Kreuzungen ist ebenfalls bei beiden identisch, nämlich jeweils $(N \cdot s)$, die Anzahl verschiedener Energieeigenwerte zur selben Spinquantenzahl ist allerdings beim Tetramer höher als beim Tetragon. Ähnlich wie beim Trimer im Vergleich zum Trigon ist die Zustandsdichte beim Tetramer eher zwischen dem Energiemaximum und -minimum verteilt, während sie beim Tetragon stärker auf bestimmte Energiewerte lokalisiert ist. Wegen derselben Dimension der Heisenberghamiltonmatrix (Beziehung 2.3) und der daraus resultierenden selben Anzahl der Energie-

eigenwerte sind die verschiedenen (angeregten) Energieniveaus des Tetragons stärker entartet, als die des Tetramers.

Während die Kreuzungen beim Erstgenannten streng äquidistant sind, fallen die Abstände zwischen den ersten Kreuzungen des Tetramers deutlich kürzer aus, als bei den darauf folgenden. Der Grund dafür ist in den Unterschieden zwischen den relativen Lagen der Energieniveaus zueinander zu sehen. Beim Tetramer liegen die Nachbarniveaus näher aneinander und da das ursprüngliche Grundniveau (für beide Spinsysteme) stets ein Niveau zu $M = 0$ ist und somit selbst nicht abfällt wie beim Trimer, wird es schneller vom

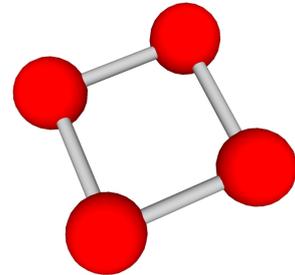


Abbildung 7.2: Tetragon

angeregten Niveau geschnitten, als dies beim Tetragon der Fall ist. Aus diesem Grund finden bei diesen beiden Spinsystemen die Grundzustandskreuzungen an unterschiedlichen Stellen statt, sie weisen aber gleiche Entartungen von $d_0 = 2$ auf. Die durch die Grundzustandsentartung verursachten Entropiesingularitäten für $k_B T \rightarrow 0$, die Sprünge in der Magnetisierung bei $k_B T \rightarrow 0$ sowie die Stellen, an denen die Kühlrate divergiert, finden daraufhin bei den beiden Vier-Spin-Systemen ebenfalls zu unterschiedlichen kritischen Magnetfeldstärken B_{k_i} statt.

Vergleicht man die Isentropen des Tetramers mit denen des Tetragons, so fallen zwei Unterschiede besonders auf.

1. die unterschiedliche Größe der delta-förmigen Bereiche der lokalen Entropieminima und
2. das Verhalten der Isentropen für $g\mu_B B \rightarrow 0$

Die delta-förmigen Entropieminima kommen durch die bereits bei der Untersuchung des Trimers erwähnten Energielücken zustande. Da die angeregten Energieniveaus beim Tetramer näher aneinander liegen als beim Tetragon, sind die Energielücken in den Bereichen zwischen den ersten Grundzustandskreuzungen beim Tetramer kleiner als diejenigen für höhere Magnetfelder und kleiner als die des Tetragons, die alle gleich groß sind. Mit steigendem Feld laufen beim Tetramer die Niveaus weit genug auseinander, um größere Energielücken zu verursachen. Die kleinen Energielücken in Kombination mit den kürzeren Abständen zwischen den Entropiesingularitäten für $k_B T \rightarrow 0$ mit $S = k_B \ln 2$ führen dazu, dass die Änderungsrate der Entropie mit dem Feld für konstante Temperaturen oberhalb von $k_B T = 0$ nicht so groß ausfällt, wie beim Tetragon. Vergleicht man beispielsweise die beiden Spinsysteme mit $s = 2$ für jeweils feste Temperaturen $k_B T > 0.1 |J|$, so kann man in den dazugehörigen Isentropenbildern erkennen, dass die Entropie schneller ihr delta-förmiges Minimum verlässt, das ja deutlich kleiner ist als beim Tetragon. Da hier die Änderungsraten der Entropie mit dem Feld geringer ausfallen als beim Tetragon, fällt die Kühlrate des Tetragons in diesem Bereich etwas größer aus als beim Tetramer. Der zweite Punkt ist, dass die Isentropen des Tetragons für $g\mu_B B = 0$ bis zur ersten Grundzustandskreuzung eine deutlich größere negative

Steigung aufweisen als die des Tetramers bis zu seiner ersten Grundzustandskreuzung. Das führt zu höheren Kühlraten in dem jeweiligen Magnetfeldbereich des Tetragons.

Die markanten lokalen Minima der Wärmekapazität, dargestellt in den Abbildungen 7.8 bis 7.11 sowie 7.16 bis 7.19, weisen ebenfalls deutliche Unterschiede zwischen den beiden Spinsystemen auf. Die kühlen-artigen Minima sind beim Tetragon für jedes s in etwa gleich breit, während sie im Fall des Tetramers besonders im Bereich der ersten Grundzustandskreuzungen deutlich schmaler ausfallen. Dies wirkt sich auf die Breite der Peaks der Kühlrate aus. Im Fall von $s = 2$ z.B. ist dieser Unterschied besonders gut zu erkennen, wo der erste Peak der Kühlrate des Tetramers schmaler ist im Vergleich zum ersten Peak der Kühlrate des Tetragons. Im Bereich des Sättigungsfeldes führt der steile Verlauf der Isentropen, sowie die langgezogenen Minima der Wärmekapazität zu einem besonders breiten Peak der Kühlrate, dessen Größe über den ganzen hier betrachteten Temperaturbereich mit s wächst.

7.2 Tetraeder

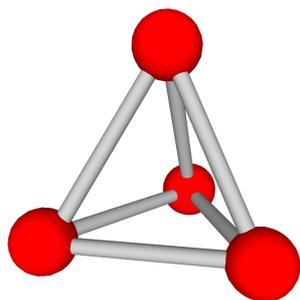


Abbildung 7.3: Tetraeder

Das Tetraeder ist ein räumlich aufgebautes Spinsystem (siehe Abb. 7.3), bei dem jeder Spin mit jedem der drei anderen Spins in Wechselwirkung tritt und repräsentiert in diesem Trio frustrierte Spinsysteme. Seine Observablen werden in den Abbildungen 7.20 bis 7.27 veranschaulicht. Die Zustandsdichte des Tetraeders ist noch stärker an den verschiedenen Energieeigenwerten lokalisiert und die einzelnen Niveaus sind entsprechend stärker entartet. Betrachtet man die Zeeman-Niveaus und die Stellen der $(N \cdot s)$ äquidistanten Grundzustandskreuzungen, so fallen die hohen Entartungen der Energie auf, die mit wachsender Spinquantenzahl sehr stark zunehmen. Weisen die beiden bipartiten Spinsysteme an jeder Grundzustandskreuzung eine Entartung von $d_0 = 2$ auf und zwar über alle Spinquantenzahlen hindurch, so betragen die maximalen Entartungen für das Tetraeder für $s = 1/2$ bereits $d_0 = 5$ und für $s = 2$ sogar $d_0 = 33$, um nur die Maxima zu nennen. Diese hohen Entartungen kommen zu Stande, weil alle sich kreuzenden Niveaus bereits von Anfang an mehrfach entartet sind. Die Höhe der Entartung hat in etwa in der Mitte des Magnetfeldbereichs, vom Nullpunkt bis zum Sättigungsfeld gezählt, ihr Maximum und fällt von diesem ausgehend relativ gleichmäßig zu den Seiten ab - für halbzahlige Spins (zumindest hier) wird dies besser eingehalten als für ganzzahlige.

Der Verlauf der Isentropen ist für diesen Sachverhalt kennzeichnend: der Zuwachs der Entropie für $k_B T \rightarrow 0$ und damit die Änderungsrate der Entropie mit dem Feld ist im Bereich der Entropiesingularitäten sehr groß, Der Grund dafür ist der große Sprung im engsten Magnetfeldbereich vom Entropieminimum auf

$S = k_B \ln d_0$, wobei d_0 hier sehr hoch ist. Die Entropie erreicht bereits für relativ geringe Temperaturen (für $s = 2$ z.B schon bei ca. $k_B T = 0.7 |J|$) im mittleren Magnetfeldbereich (für $s = 2$ bei $g\mu_B = 6 |J|$) den nahen Bereich ihres (in dieser Abbildung) absoluten Maximums¹ und wächst anschließend deutlich langsamer an, was man an den großen Abständen zwischen den Isentropen ab ca. $k_B T = 0,5 |J|$ ablesen kann. Die Isentropen des Tetraeders zeigen eine besondere Charakteristik, die die beiden anderen Vier-Spinsysteme nicht aufweisen: oberhalb der Magnetfeldstärke, bei der es zu den höchsten Entartungen an Stellen der Grundzustandskreuzungen kommt, verlaufen die Isentropen im Bereich der darüberliegenden Niveaureuzungen sehr steil, ja fast senkrecht, und das über die gesamte Temperaturskala bis in den Bereich $k_B T \rightarrow 0$. Sie weisen dabei alle sehr ähnliche Steigungen auf, so dass sie über die gesamte hier dargestellte Temperaturskala parallel zueinander sind und die Abstände zwischen ihnen immer stärker abnehmen. Dieser lineare, zueinander parallele Verlauf der Isentropen, die einander immer näher kommen, bedeutet einen immer stärkeren, aber gleichmäßigen Abfall der Entropie in Richtung des Sättigungsfeldes. Wegen der Beziehung 5.1 verursacht das einen in etwa konstanten Anstieg der Kühlrate bis zum Sättigungsfeld. Dieses Verhalten der Kühlrate veranschaulichen die untersten Bilder der oben erwähnten Abbildungen für die exemplarische Temperatur $k_B T = 1 |J|$ (blaue Kurve). Aus diesem Grund bildet der Verlauf der Kühlrate in den Abbildungen 7.24 bis 7.27 nicht einen schmalen Hügel im Bereich des Sättigungsfeldes, wie beim Tetramer und Tetragon, sondern einen über einen größeren Magnetfeldbereich gleichmäßig anwachsenden Hügel annähernd konstanter Steigung bis zur Sättigungsfeldstärke.

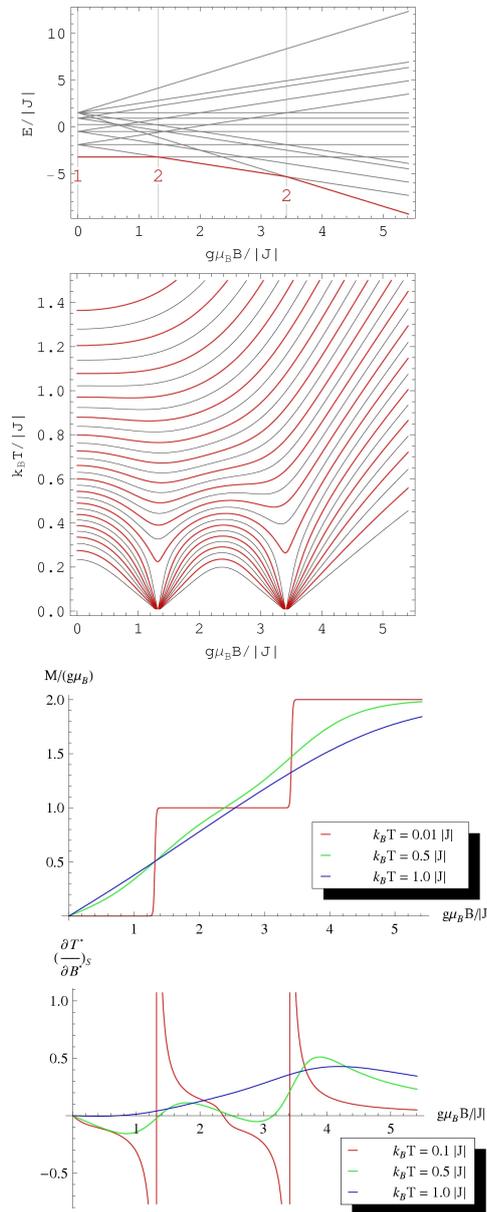
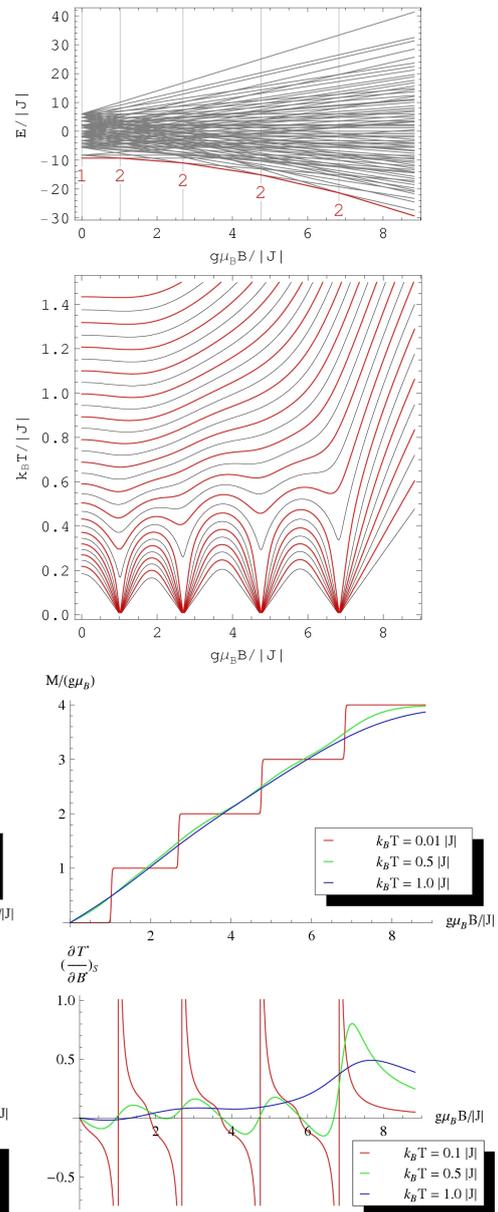
Die Magnetisierungskurve für $k_B T = 0.01 |J|$ weist ($N \cdot s$) äquidistante Zwischensprünge der Magnetisierung einfacher Sprunghöhe auf. Die „Kuhlen“ der Wärmekapazität sind im Magnetfeldbereich der Entartungsmaxima am längsten und tragen dort zur Kühlrate bei. Im Temperaturbereich $k_B T < 0,5$ sind sie auch unterschiedlich breit (zweite Bilder von oben), so dass die Peaks der Kühlrate im Magnetfeldbereich der Entartungsmaxima am breitesten ausfallen und zu den Rändern des betrachteten Bereichs hin am schmalsten werden.

7.3 Fazit

Das Beispiel des Tetraeders veranschaulicht, dass frustrierte Systeme, die eine hohe Absättigung der potenziellen Wechselwirkungsmöglichkeiten mit ihren Nachbarn aufweisen, die höchsten Grundzustandsentartungen haben. Diese nehmen mit der Spinquantenzahl zu. Bipartite Systeme, wie das Tetramer und das Tetragon, weisen nur die geringstmöglichen Entartungen von $d_0 = 2$ an den Grundzustandskreuzungen auf, die von s unabhängig sind. Da die Kühlrate wegen der Beziehung 5.1 mit dem Verlauf der Isentropen zusammenhängt und dieser wiederum von den Entar-

¹Mathematica stellt nur einen Ausschnitt aus dem Wertebereich der Entropie dar und passt diesen automatisch an. Der Bereich des absoluten Maximums ist für den gegebenen Definitionsbereich durch eine weiße, isentropenfreie Fläche dargestellt.

tungen des Grundzustands abhängt, bedeutet das, dass der Tetraeder deutlich größere Kühlraten realisiert als die beiden bipartiten Systeme. Diese Tatsache kann in den Plots der Kühlrate verifiziert werden. Die roten Kurven für $k_B T = 0.1 |J|$, die die Kühlrate des Tetraeders darstellen, sind schmaler und weisen für geringe Variationen des Feldes im Bereich der kritischen Felder eine größere Steigung der Kurve auf als diejenigen der beiden bipartiten Spinsysteme.

Abbildung 7.4: Tetramer, $s = 1/2$ Abbildung 7.5: Tetramer, $s = 1$

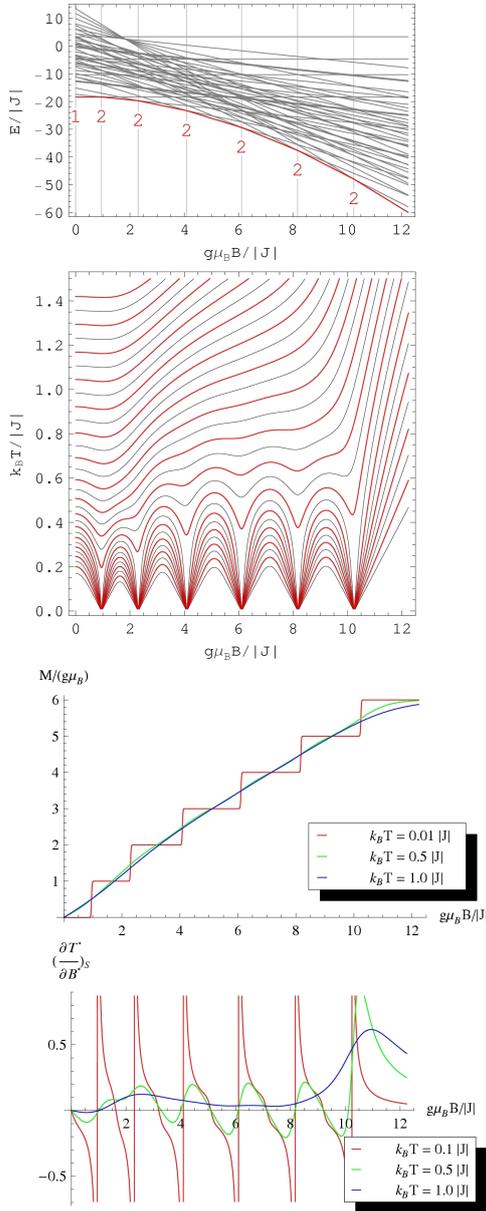


Abbildung 7.6: Tetramer, $s = 3/2$

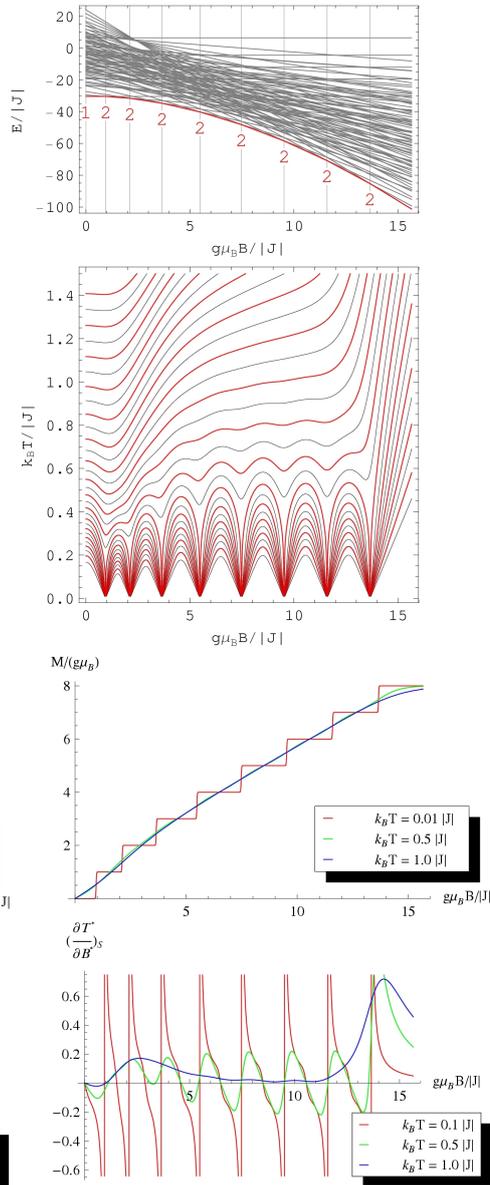
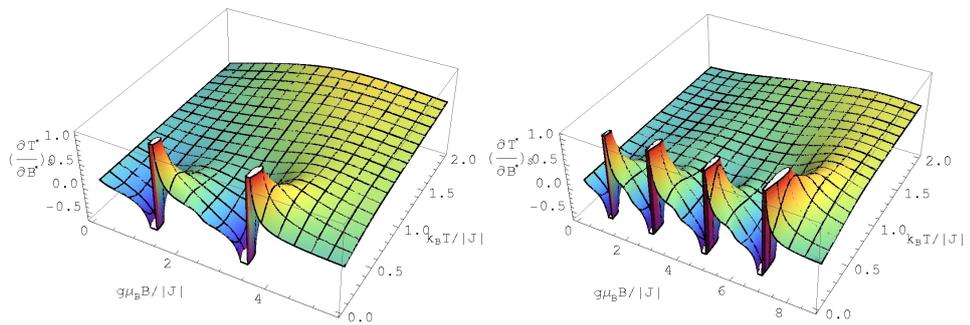
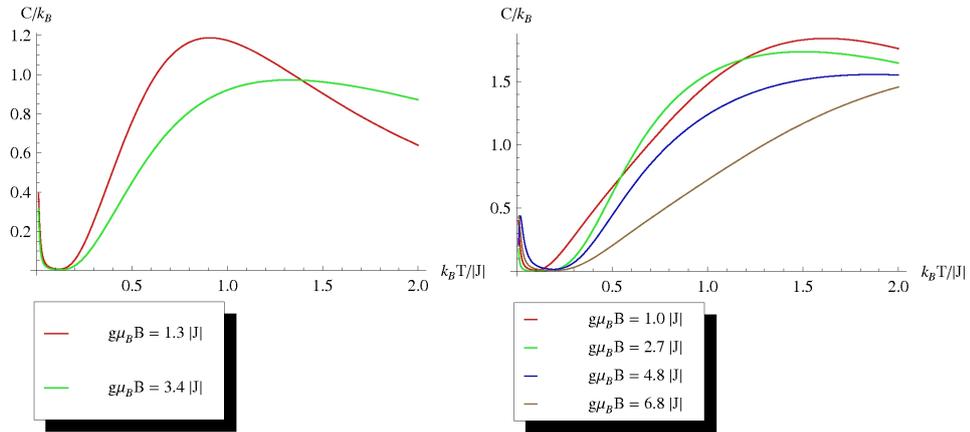
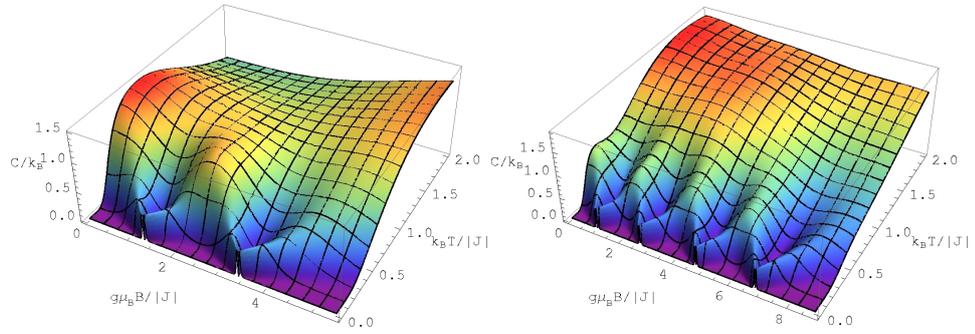


Abbildung 7.7: Tetramer, $s = 2$

Abbildung 7.8: Tetramer, $s = 1/2$ Abbildung 7.9: Tetramer, $s = 1$

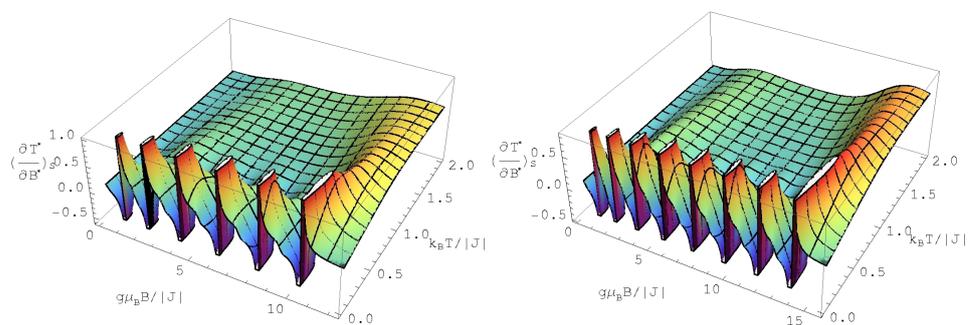
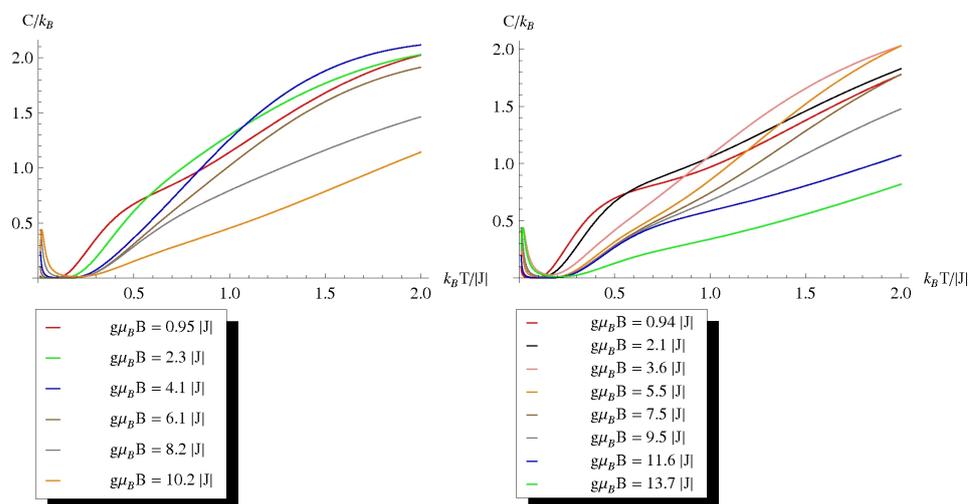
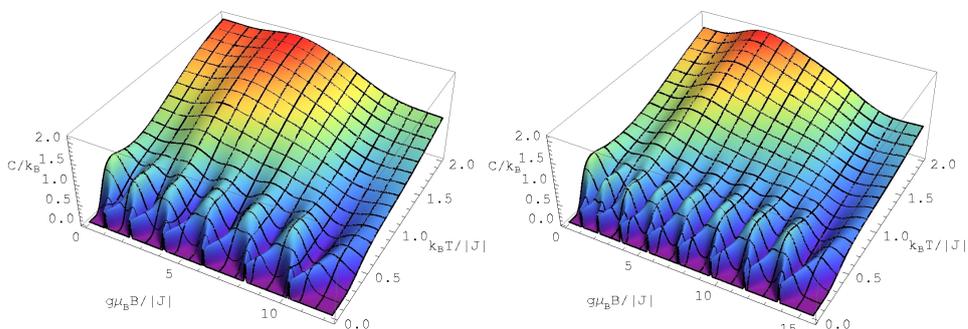


Abbildung 7.10: Tetramer, $s = 3/2$

Abbildung 7.11: Tetramer, $s = 2$

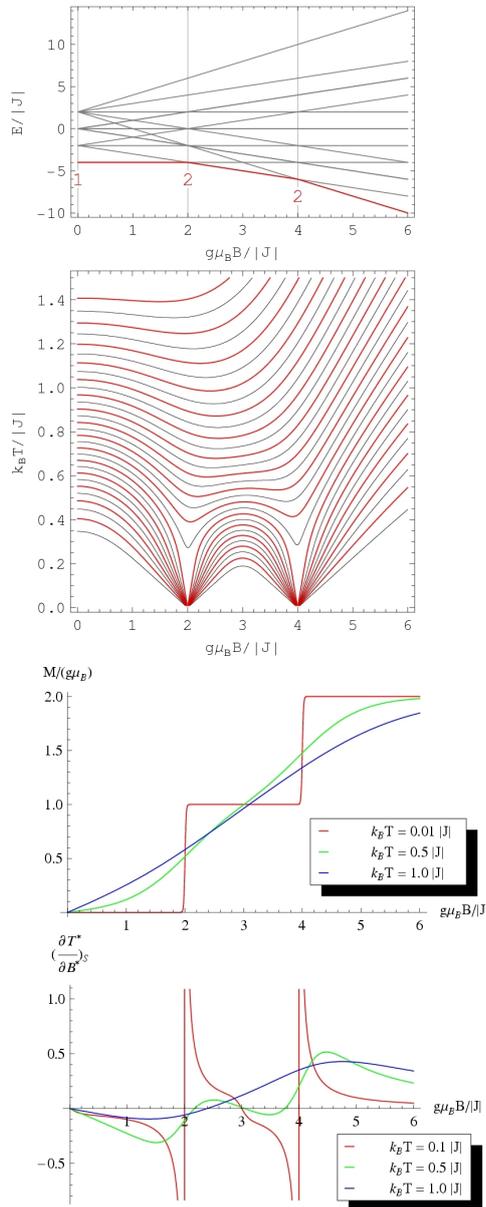


Abbildung 7.12: Tetragon, $s = 1/2$

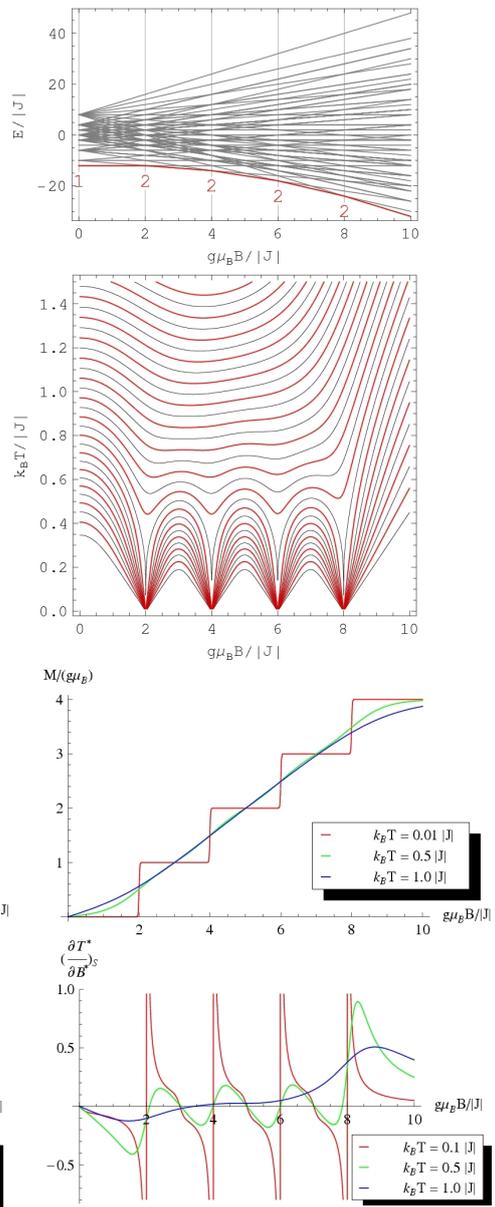


Abbildung 7.13: Tetragon, $s = 1$

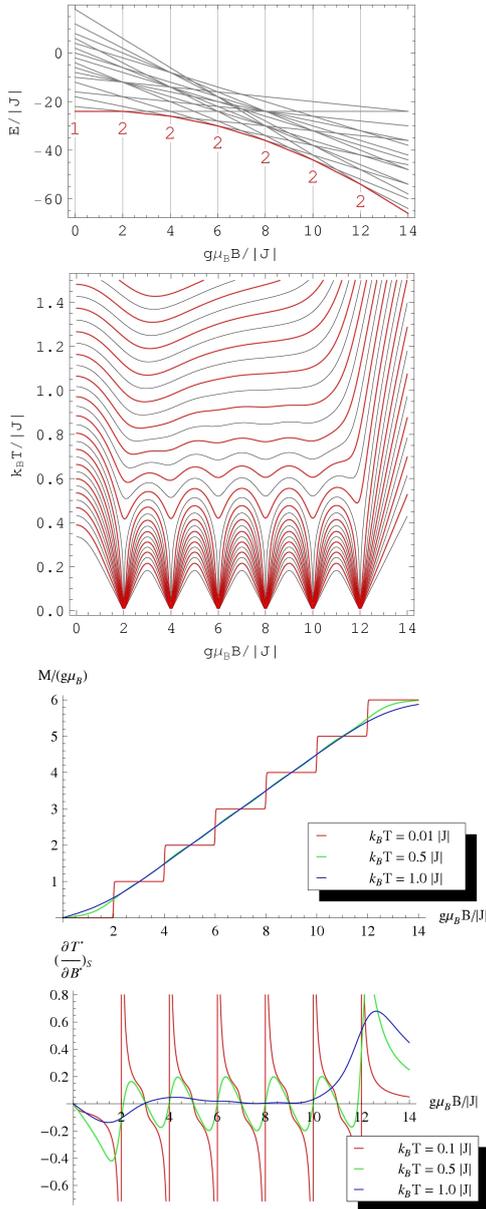


Abbildung 7.14: Tetragon, $s = 3/2$

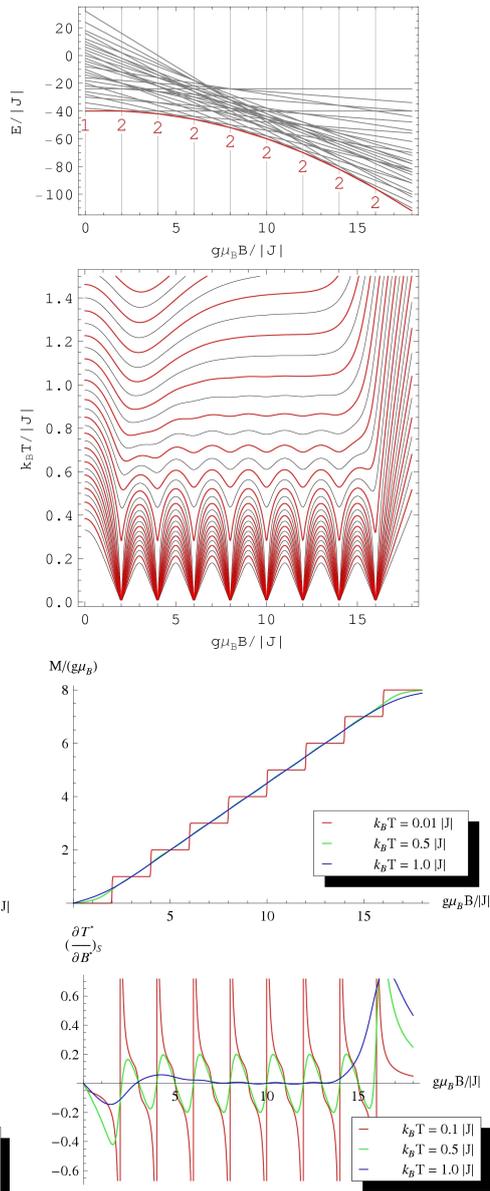
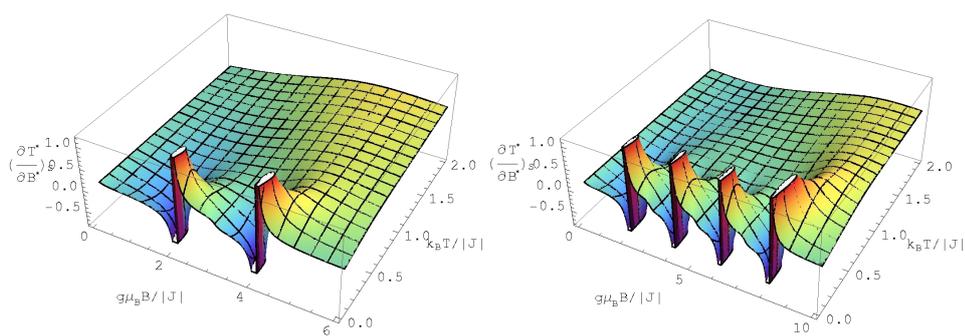
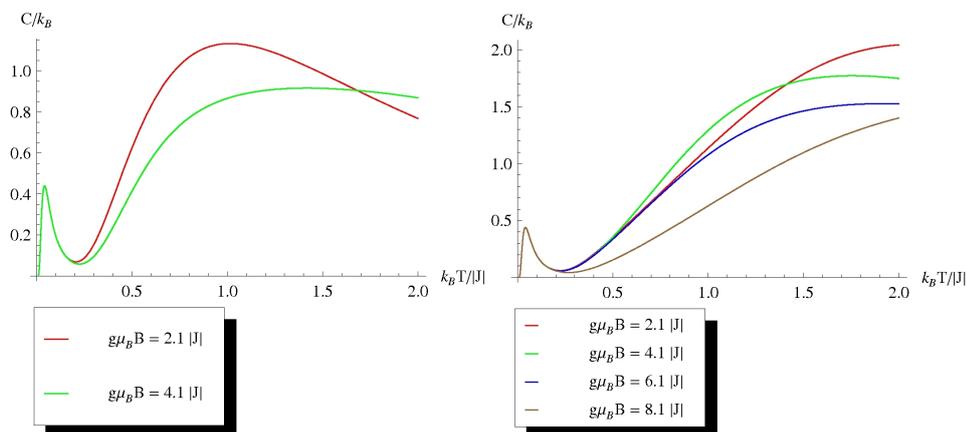
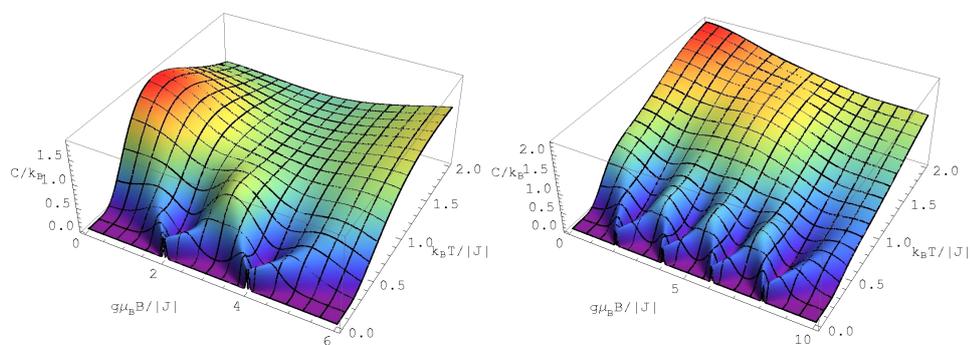


Abbildung 7.15: Tetragon, $s = 2$

Abbildung 7.16: Tetragon, $s = 1/2$ Abbildung 7.17: Tetragon, $s = 1$

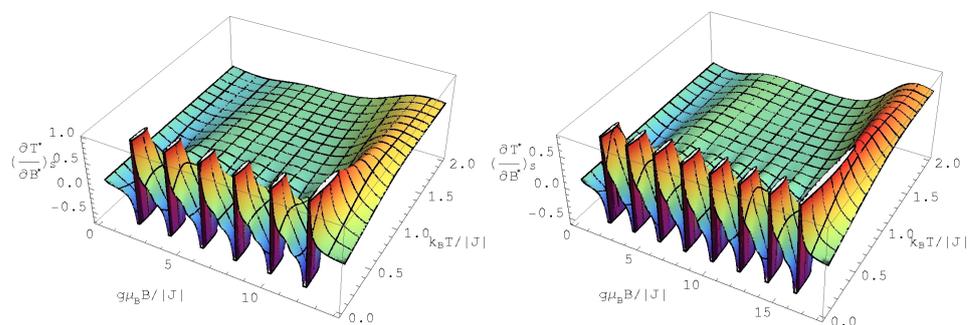
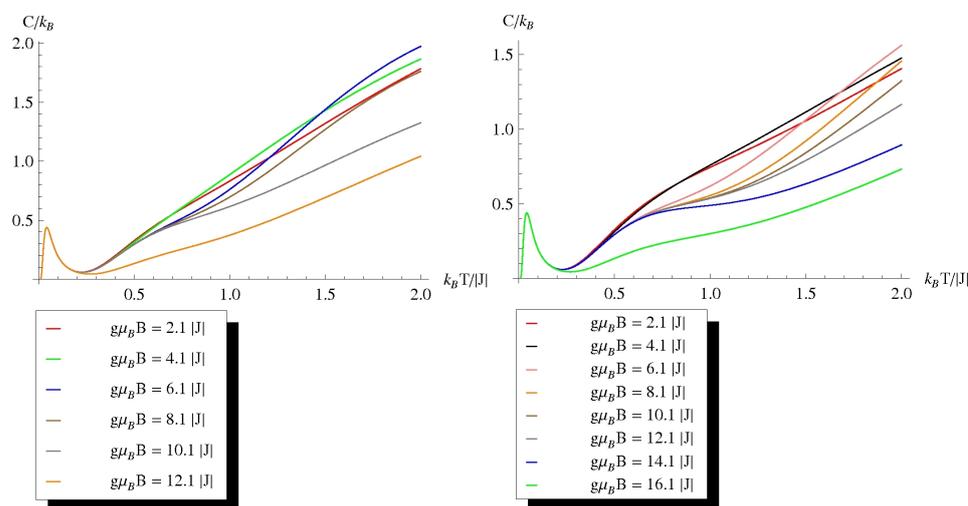
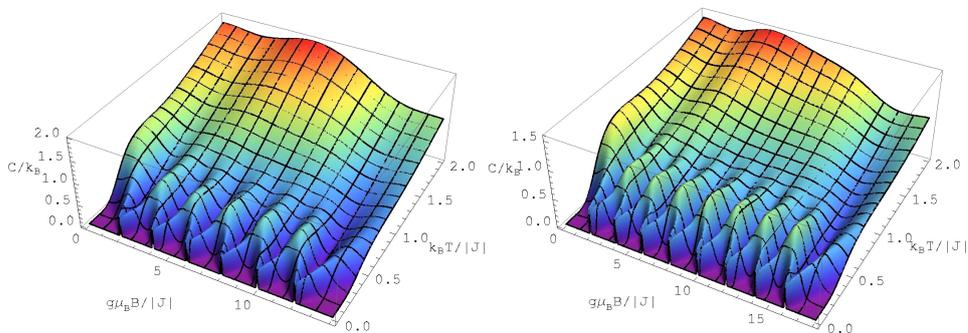


Abbildung 7.18: Tetragon, $s = 3/2$

Abbildung 7.19: Tetragon, $s = 2$

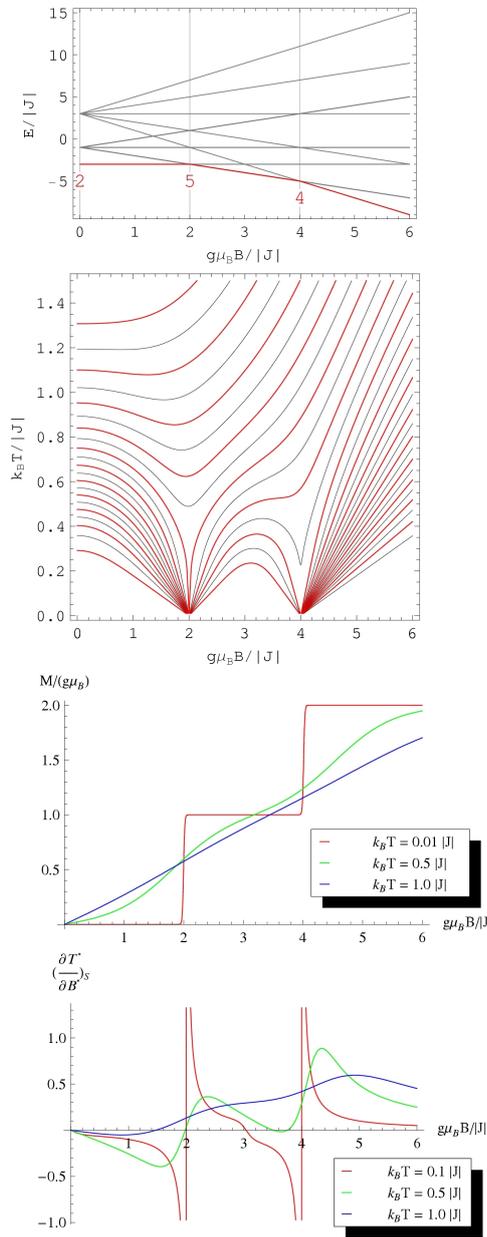


Abbildung 7.20: Tetraeder, $s = 1/2$

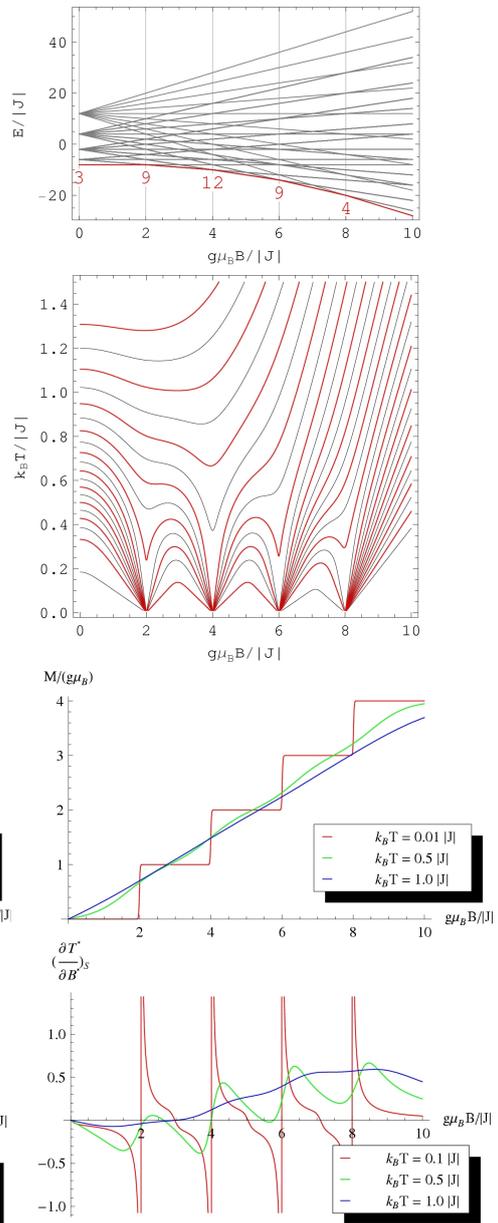


Abbildung 7.21: Tetraeder, $s = 1$

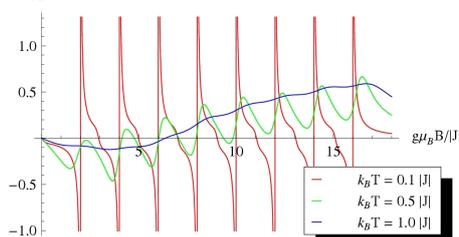
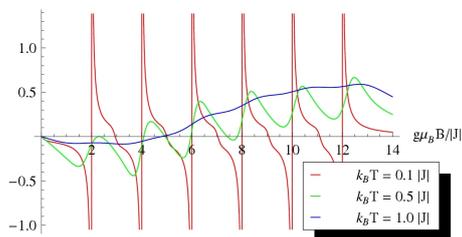
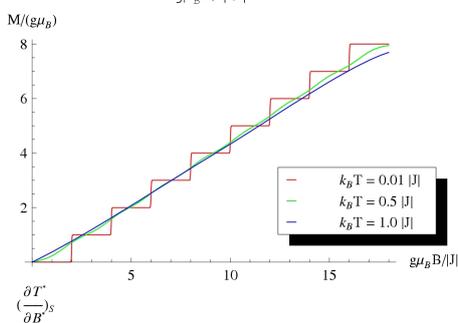
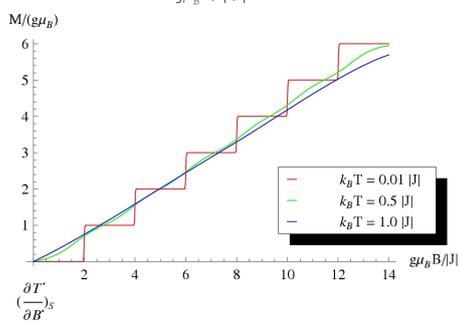
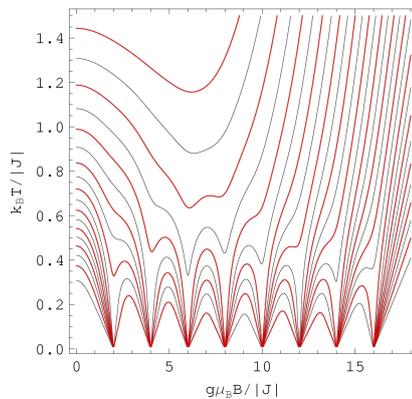
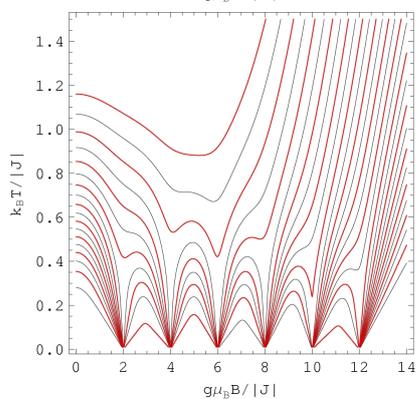
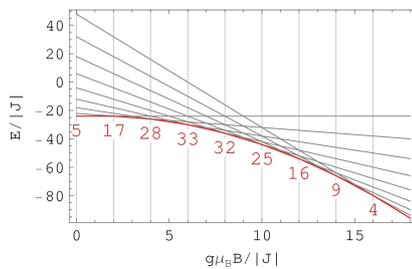
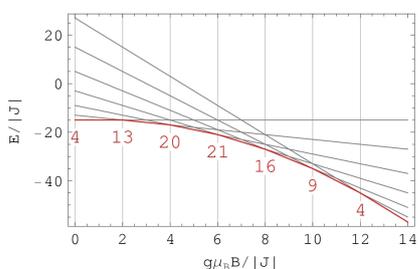


Abbildung 7.22: Tetraeder, $s=3/2$

Abbildung 7.23: Tetraeder, $s=2$

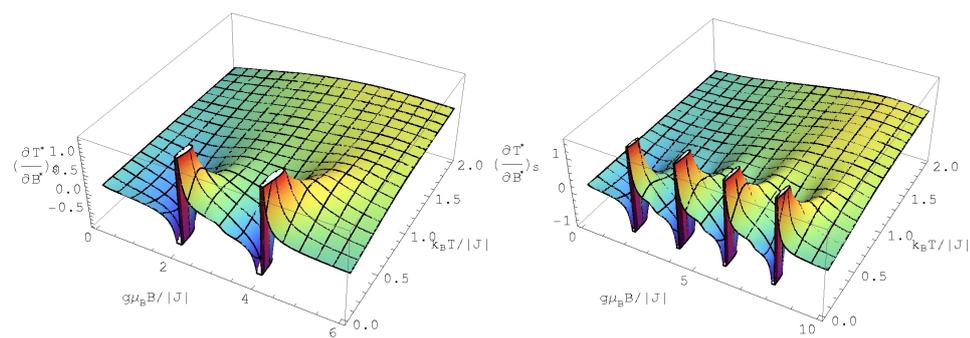
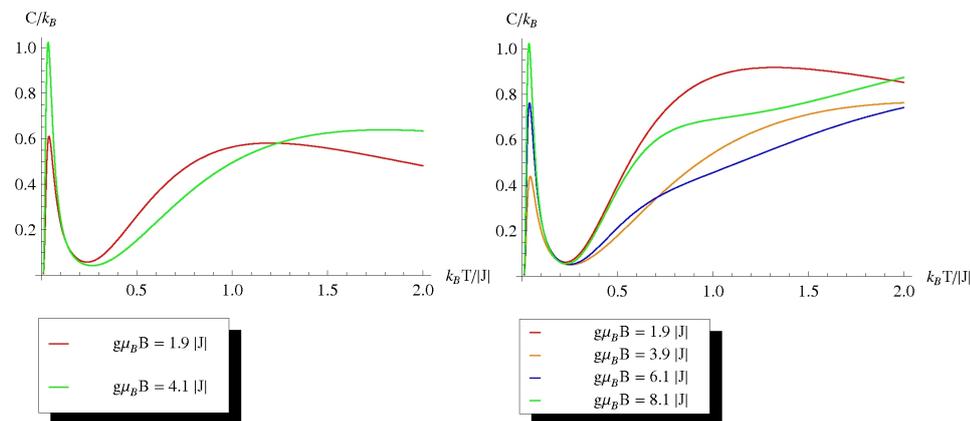
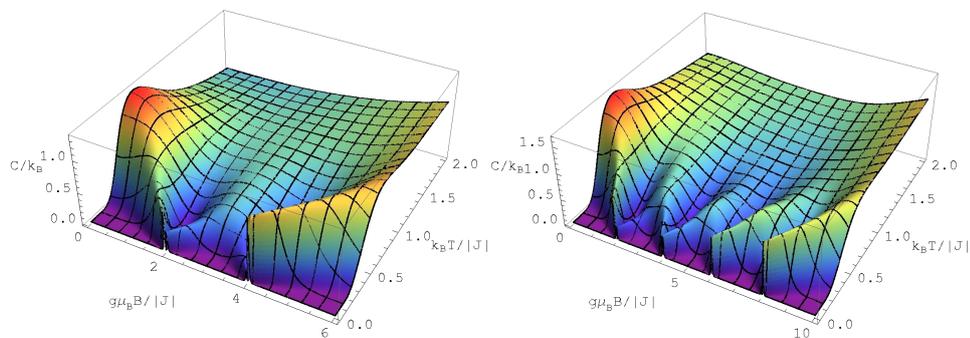


Abbildung 7.24: Tetraeder, $s = 1/2$

Abbildung 7.25: Tetraeder, $s = 1$

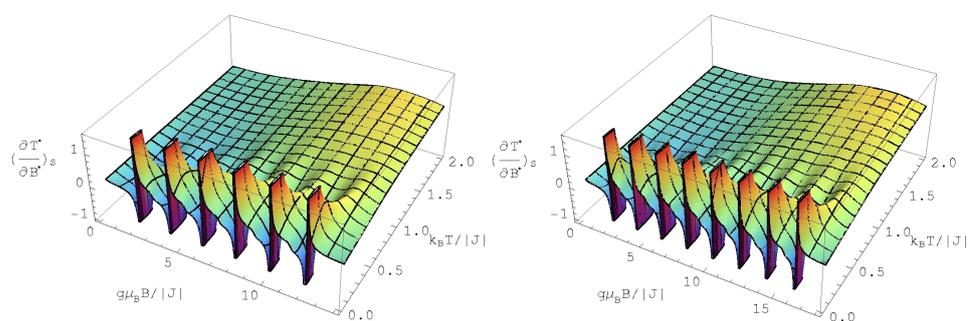
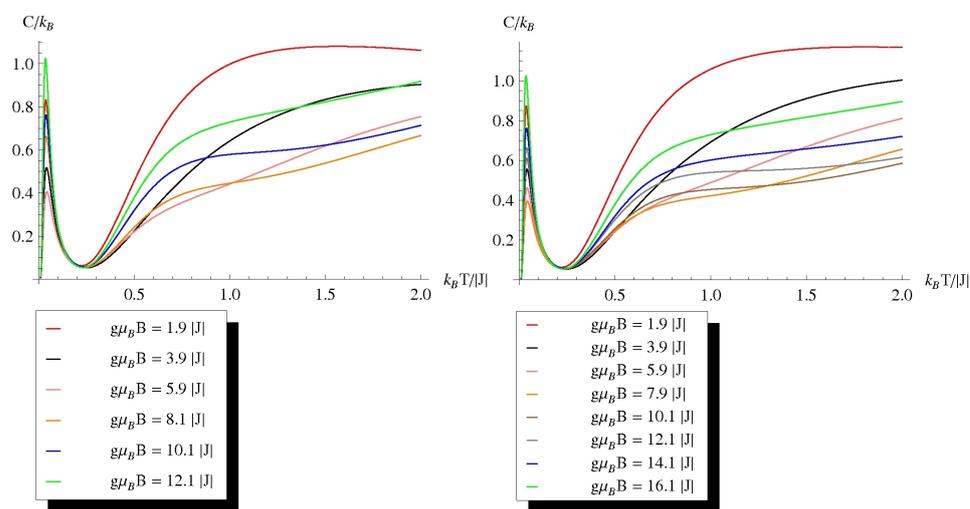
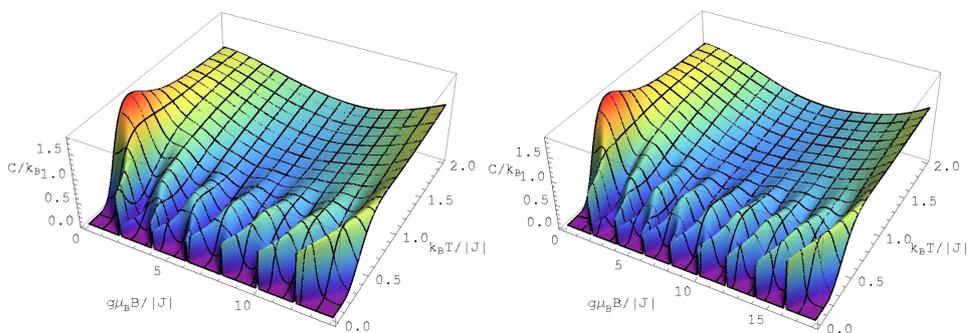


Abbildung 7.26: Tetraeder, $s = 3/2$

Abbildung 7.27: Tetraeder, $s = 2$

Kapitel 8

5 Spins

Da bei fünf Spins nur das hier nicht untersuchte Pentamer zu einem bipartiten System angeordnet werden kann, sind beide in diesem Kapitel betrachteten Spinsysteme, das ringartige Pentagon (siehe Abb. 8.2) und das räumlich aufgebaute Bitetraeder, Repräsentanten eines frustrierten Systems.

8.1 Pentagon

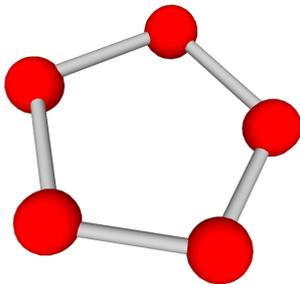


Abbildung 8.1: Pentagon

Betrachtet man die das Pentagon darstellenden Abbildungen 8.4 bis 8.11, so fällt zunächst ein unterschiedlicher Verlauf der Observablen zum halbzahligen Spin mit Grundzustand $S = 1/2$ und $M = -1/2$ im Vergleich zu denen zum ganzzahligen Spin mit Grundzustand $S = 0$ und $M = 0$ auf. Ähnlich wie im Fall des Trigons ist das erste Teilstück des Grundzustandsniveaus für alle vier Spinquantenzahlen bis zur ersten Kreuzung im Grundzustand länger als alle folgenden. Im Gegensatz zum Trigon ist die

Lage der restlichen Grundzustandskreuzungen aber nicht äquidistant. Die das begleitenden kritischen Magnetfelder in Abhängigkeit von der jeweiligen Spinquantenzahl, die in meinen Mathematica-Notebooks mitberechnet werden, sind in der Tabelle 8.1 dargestellt. Wie beim Trimer führt hier die Kombination ungerade Anzahl von Einzelspins und ungerade Spinquantenzahl zu einer Entartung des Grundzustandes für $g\mu_B B = 0$ bzgl. M , was man den Abbildungen 8.4 und 8.6 entnehmen kann. Hier kommt zu einer „trivialen“ Entartung bzgl. $M (= \pm 1/2)$, die für $g\mu_B B > 0$ aufgehoben wird, noch eine weitere, zweifache Entartung des Energieeigenwerts des Grundniveaus zu $M = -1/2$ hinzu. Das bedeutet, dass der Grundzustand für $g\mu_B B = 0$ insgesamt dreifach entartet ist (und nicht zweifach, wie es in den Abbildungen steht). Die Zustandsdichte des ringartigen Pentagons ist (vom $s = 1/2$ abgesehen) über den ganzen Bereich zwischen dem minimalen und

$s = 1/2$	$s = 1$	$s = 3/2$	$s = 2$
0	0	0	0
2.61803	1.92878	2.62861	1.92236
3.61803	3.29186	3.92041	3.33031
	4.60555	5.47452	4.72624
	6	6.78283	6.13474
	7.23607	8.16344	7.49513
		9.54138	8.98907
		10.8541	10.3455
			11.7394
			13.1231
			14.4721

Tabelle 8.1: Die kritischen Magnetfeldstärken $g\mu_B B_{k_i}$ (in $|J|$) zu den Grundzustandskreuzungen des Pentagon in Abhängigkeit von der Spinquantenzahl s .

dem maximalen Energieeigenwert relativ gleichmäßig verteilt, was sich bisher immer als ein Grund für geringe Entartungen der Energieniveaus herausgestellt hat. Deshalb fallen die Entartungen im Bereich der Grundzustandskreuzungen relativ gering aus. Sie nehmen, wie bei bipartiten Systemen, mit dem Spin nicht zu, sondern bleiben für alle hier betrachteten Spinquantenzahlen bei $d_0 = 3$ bis $d_0 = 4$ und fallen damit geringer aus als beim Trigon, wo sie für $s = 2$ den Maximalwert $d_0 = 9$ erreichen.

Die Sprünge der Magnetisierung ab der ersten Kreuzung sind zwar, wie oben erwähnt, nicht äquidistant, aber dafür jeweils von der selben, ebenfalls ringtypischen Sprunghöhe von $\Delta M = 1 g\mu_B$, die sich stets aus der Beziehung 3.20 erklären lässt. Da die untersten Energieniveaus für halbzahlige Spinquantenzahlen bei $g\mu_B B = 0$ immer das Niveau mit $M = -1/2$ und für ganzzahlige Spinquantenzahlen immer das Niveau mit $M = 0$ als Grundzustand haben, hat im ersten Fall der erste Teilsprung die Höhe $\Delta M = 0,5 g\mu_B$ und im zweiten Fall die Höhe $\Delta M = 1 g\mu_B$.

Der Verlauf der Isentropen für halbzahlige Spins weist im Bereich bis zur ersten Grundzustandskreuzung, wie bei 3-Spin-Systemen aus Kapitel 6, einen besonders großen, deltaförmigen Bereich geringer Entropie auf. Der Grund dafür ist eine Energielücke in diesem Bereich, die größer ist als zwischen den restlichen Kreuzungen. Der Grund für diese Lücke ist ein Gap zwischen dem Grundniveau und dem ersten angeregten Niveau für $g\mu_B B = 0$. Für die Spinquantenzahlen $s = 3/2$ und $s = 2$ findet man im Magnetfeldbereich $g\mu_B B \in [4, 5.5]$ bzw. $g\mu_B B \in [7.5, 9]$ einen sehr unterschiedlichen Verlauf der Isentropen. Hier nimmt die Entropie schon für sehr kleine Temperaturen deutlich höhere Werte an, als dies für die anderen Bereiche zwischen den Grundzustandskreuzungen der Fall ist. Hier wiederum ist eine besonders geringe Energielücke für dieses Verhalten verantwort-

lich. Die Besetzungswahrscheinlichkeit für $k_B T > 0$ einen angeregten Zustand zu besetzen wird dadurch höher, was sich in höherer Entropie in diesem Bereich manifestiert. Für Temperaturen $k_B T < 0,4|J|$ zeigen die Isentropen ein für Ringe typisches Verhalten: in den Bereichen zwischen der ersten und der letzten Grundzustandskreuzung weisen die Isentropen eine sehr geringe Steigung auf, ein Effekt, der mit zunehmendem Spin stärker wird. Die Kühlraten, die daraus resultieren, sind klein und werden in diesem Temperatur- und Magnetfeldbereich mit wachsender Spinquantenzahl geringer. Dies kann man den 2D-Plots der Kühlrate entnehmen (blaue Kurven für $k_B T = 1|J|$).

Da die Isentropen des Pentagon in vielerlei Hinsicht ähnliche Charakteristika aufweisen wie die in vorigen Kapiteln bereits mehrfach beschriebenen, möchte ich im Folgenden nur neue, noch nicht beschriebene Eigenschaften der Isentropen untersuchen. Zu diesen gehören ihr Verlauf in den oben erwähnten Magnetfeldbereichen, also für das Spin-3/2-System: $g\mu_B B \in [4, 5.5]$ und für das Spin-2-System: $g\mu_B B \in [7.5, 9]$. Wie man in den zugehörigen 2D-Plots der Kühlrate sehen kann, ist diese in diesem Bereich auffallend gering. Der Grund dafür ist, dass hier $(\partial S/\partial B)_T$ für $k_B T = 0,1|J|$ sehr gering ausfällt. Die Änderungsraten der Entropie mit dem Feld sind nicht: von Entropieminimum auf $S = k_B \ln d_0$ und von dort wieder zurück auf ein deutlich kleineres Minimum, sondern: vom einen höheren Entropiewert auf $S = k_B \ln d_0$ und von dort wieder auf einen relativ hohen Entropiewert. Der Wert der Entropie in der Mitte bleibt zwar nach wie vor der höchste der drei, aber die Änderungsrate von S mit dem Feld bei fester Temperatur ist nun deutlich geringer. Aus diesem Grund ergeben sich in beiden Fällen jeweils zwei kleinere Peaks der Kühlrate, die für größere Temperaturen noch kleiner werden, da hier die Änderungsrate der Entropie mit dem Feld noch geringer ausfällt. Die untersten Bilder der Abbildungen 8.8 bis 8.11 bestätigen das. Die mittleren Bilder veranschaulichen den Verlauf der Wärmekapazität im Bereich der kritischen Felder, an denen es zu Grundzustandsentartungen kommt. Der Verlauf der Wärmekapazität in den eben diskutierten Bereichen verstärkt diesen Effekt noch wegen der Antiproportionalität zwischen Wärmekapazität und Kühlrate, was zu besonders kleinen Peaks führt. Die Wärmekapazität mit ihren markanten lokalen Minima, die beim Pentagon sehr unterschiedlich breit ausfallen, tragen zur Form der restlichen Peaks ebenfalls bei.

8.2 Bitetraeder

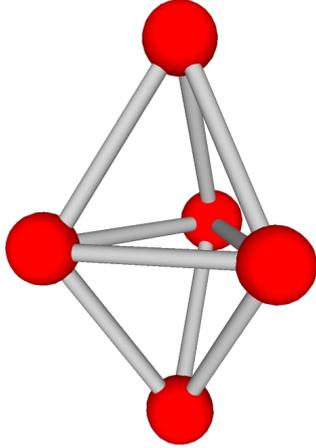


Abbildung 8.2: Bitetraeder.

Das Bitetraeder ist ein Spinsystem, bei dem drei Einzelspins mit allen anderen wechselwirken, also vier Austauschpartner haben, und bei dem zwei Spins drei Wechselwirkungspartner besitzen. Das führt dazu, dass die verschiedenen Energieeigenwerte für

$g\mu_B B = 0$ bezogen auf das Intervall zwischen dem kleinsten und größten Energieeigenwert stärker im Bereich bestimmter Energien lokalisiert sind, als dies beim Pentagon der Fall ist. Dieser Effekt nimmt mit wachsender Spinquantenzahl zu. Hier sind die verschiedenen Energierterme bereits bei $g\mu_B B = 0 |J|$ wesentlich stärker entartet als es beim Pentagon der Fall ist, was man den obersten Bildern

der Abbildungen 8.12 bis 8.15 ablesen kann. Die Entartung des Grundzustandes nimmt mit der Spinquantenzahl stark zu, für $s = 2$ z.B. bis auf $d_0 = 46$. Im Gegensatz zum Pentagon kreuzen sich die Grundzustandsniveaus äquidistant alle $\Delta g\mu_B B = 2 |J|$, nur für halbzahlige Spins findet die erste Kreuzung erst bei $3 |J|$ statt.

Betrachtet man die Zeeman-Niveaus zu den ganzzahligen Spins, so fällt auf, dass der Grundzustand im feldfreien Fall entartet ist, die dazugehörigen Isentropen jedoch in dem entsprechenden Bereich, nämlich für $k_B T \rightarrow 0$ und $g\mu_B B \rightarrow 0$, ein Entropieminimum visualisieren (weißer isentropenfreier Bereich). Da aber an dieser Stelle die Entartung den Wert: $d_0 = 2$ hat, muss die Entropie hier, wegen der Beziehung 3.19 entsprechend den Wert $S = k_B \ln 2 \approx 0,69 k_B$ haben. Diesen Sachverhalt veranschaulicht die Abbildung 8.3, in der genau dieser Wert der Entropie in dem oben erwähnten Bereich verifiziert werden kann.

Der Verlauf der Isentropen erinnert an den Tetraeder aus Kapitel 7, nur sind die Grundzustandsentartungen wesentlich höher. Für kleine Temperaturen um den Temperaturnullpunkt ist ihre Steigung für alle kritischen Magnetfelder sehr groß und damit auch $(\partial T / \partial B)_S$ - die Kühlrate. Der Bereich des Entropiemaximums, ein Plateau mit leichter Steigung in Richtung höherer Temperaturen, ist bereits für

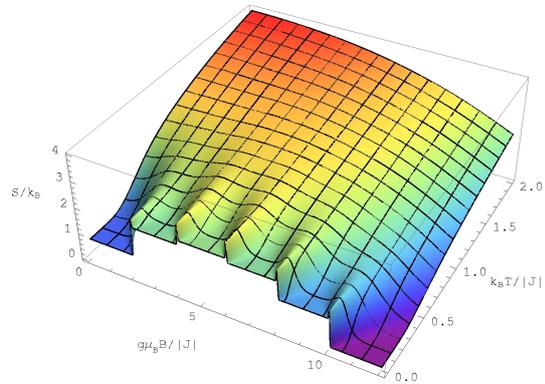


Abbildung 8.3: Der Verlauf der Entropiefunktion $S = S(k_B T, g\mu_B B)$ für $s = 1$ in Einheiten von k_B .

Temperaturen $k_B T > 0,4|J|$ erreicht. Die Entropie nimmt also wegen der hohen Grundzustandsentartungen um den Temperaturnullpunkt einen hohen Wert an und steigert diesen bereits für kleinste Temperaturzunahmen (siehe Abb. 8.3 hier exemplarisch für $s = 1$ gezeigt). Mit zunehmendem Spin ist dieses Plateau stärker in demjenigen Magnetfeldbereich lokalisiert, in dem die höchsten Entartungen vorzufinden sind und wird zunehmend vom immer steileren Gefälle zaunartig umschlossen. Die Parallel-Stellung der sehr steil verlaufenden Isentropen für Magnetfelder oberhalb der Feldstärken zu den höchsten Grundzustandsentartungen führt, ähnlich wie beim Tetramer, zu einer annähernd konstanten Zunahme der Kühlrate für Temperaturen $k_B T > 0,4|J|$. Eine Beschreibung der Magnetisierungssprünge entspricht weitgehend der im Abschnitt 8.1 verfassten, nur finden die Sprünge für $k_B T = 0,01|J|$ äquidistant statt. Die „Kühlen“ der Wärmekapazität, veranschaulicht in den Abbildungen 8.16 bis 8.19, zeigen über alle Feldstärken annähernd gleiche Breite. Aus diesem Grund haben die Peaks der Kühlrate durchgehend alle die gleiche Breite bezogen auf die Temperaturskala.

Diese markanten lokalen Minima der Wärmekapazität werden von wandartigen lokalen Maxima umschlossen, deren Höhe im mittleren Magnetfeldbereich minimal ist. Für darunterliegende Feldstärken nimmt die Höhe der jeweils linken „Wände“ der lokalen Minima für $g\mu_B B \rightarrow 0$ stark zu. Für darüberliegende Feldstärken dagegen nimmt die Höhe der jeweils rechten „Wände“ für $g\mu_B B \rightarrow g\mu_B B_{Sat}$ (mit $B_{Sat} \hat{=} \text{Sättigungsfeld}$) stark zu. Aus der Abbildung 8.3 kann für $s = 1$ der Verlauf der Entropie und damit ihre Änderungsrate mit dem Feld für $k_B T \approx 0$ entnommen werden. Diese Änderungsrate $(\partial S / \partial B)_{T \approx 0}$ fällt im Bereich der höchsten Grundzustandsentartungen wegen der relativ hohen Entropiewerte der dazwischen liegenden Entropieminima nicht so hoch aus, wie z.B. die Steigung vom ersten lokalen Minimum auf das erste lokale Maximum an der Stelle der ersten Grundzustandskreuzung in Abbildung 8.3 oder wie die (negative) Steigung vom letzten lokalen Entropiemaximum beim Sättigungsfeld auf das darauffolgende Entropieminimum. Man könnte also daraus schlussfolgern, dass damit im Bereich der ersten und letzten Grundzustandskreuzung die Kühlrate höher wäre als an den Stellen der Entartungsmaxima. Betrachtet man die Abbildung 8.17, so kann man dort erkennen, dass die wandartigen lokalen Maxima an Stellen der ersten und letzten Grundzustandskreuzung Maximalwerte erreichen, während sie im Bereich der Entartungsmaxima minimal sind. Aufgrund der Antiproportionalität zwischen Wärmekapazität und Kühlrate trägt die Letztgenannte zu höheren Kühlraten im Bereich der Entartungsmaxima und zu geringeren Kühlraten im Bereich der ersten und letzten Grundzustandskreuzung bei.

8.3 Fazit

Eine höhere Anzahl von Einzelspins (hier fünf) kombiniert mit einer höheren Spinquantenzahl (hier bis $s = 2$) allein garantiert somit keine höheren Entartungen bzw. Kühlraten. Als ein sehr entscheidender Faktor erweist sich hier die Ausschöpfung

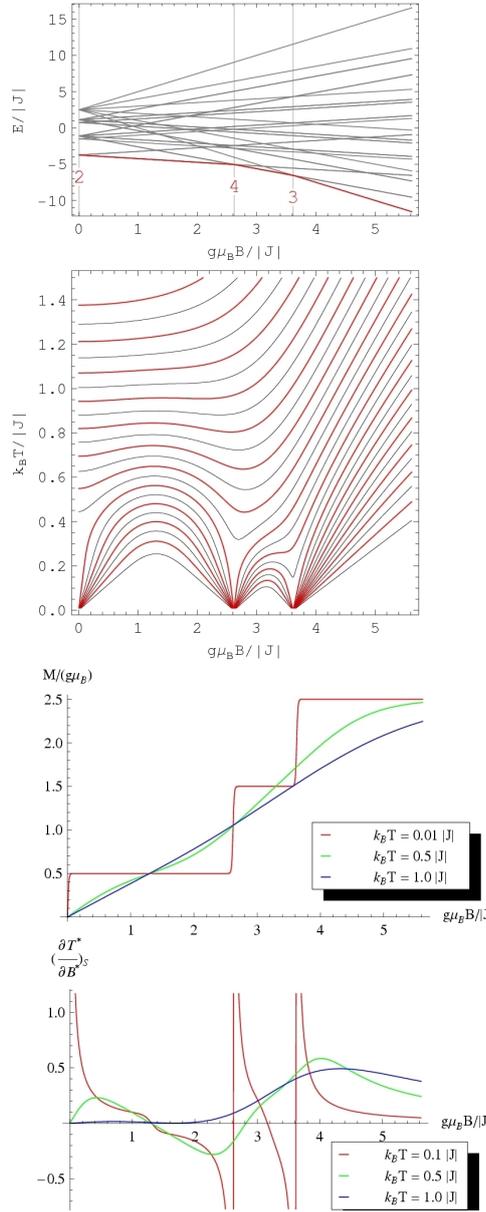


Abbildung 8.4: Pentagon, $s = 1/2$

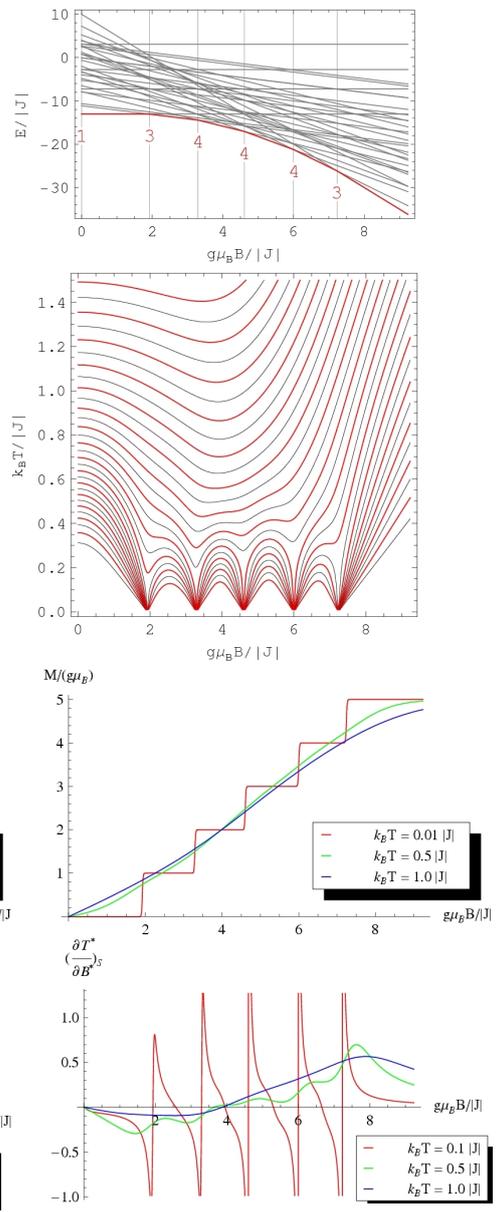


Abbildung 8.5: Pentagon, $s = 1$

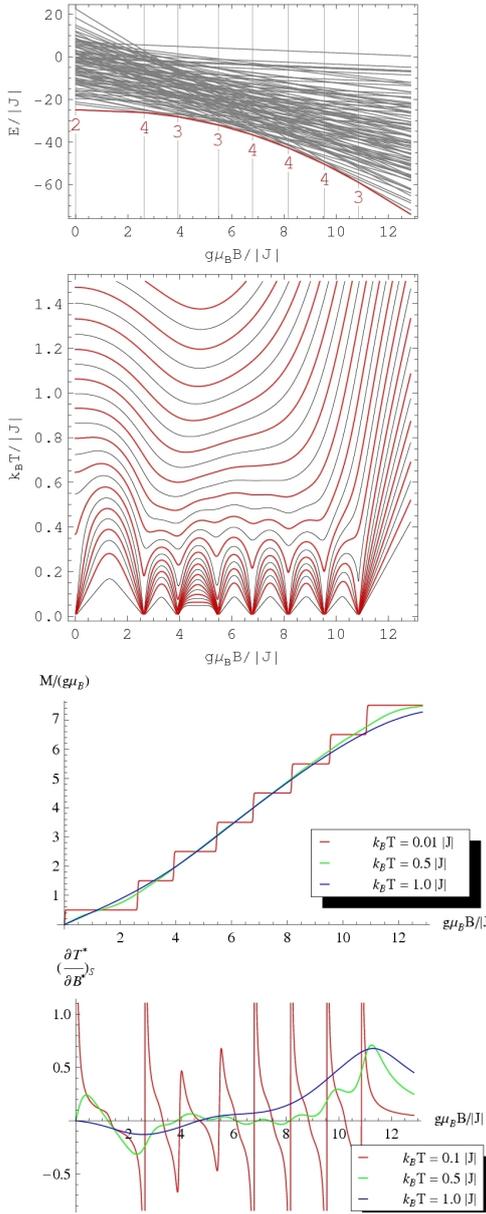


Abbildung 8.6: Pentagon, $s = 3/2$

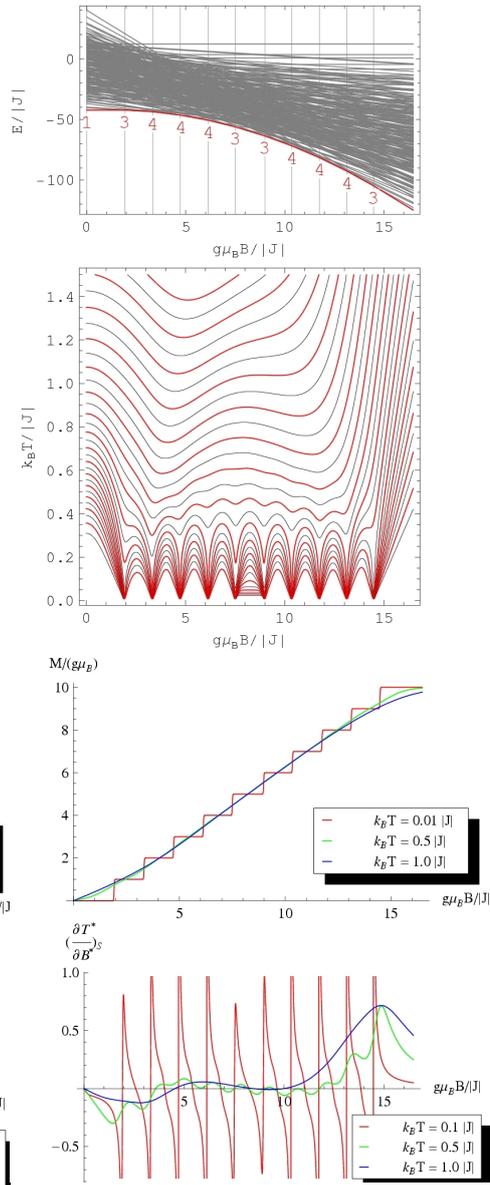
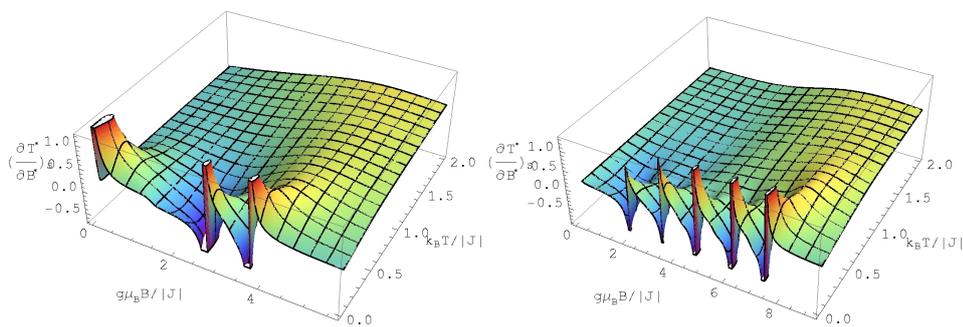
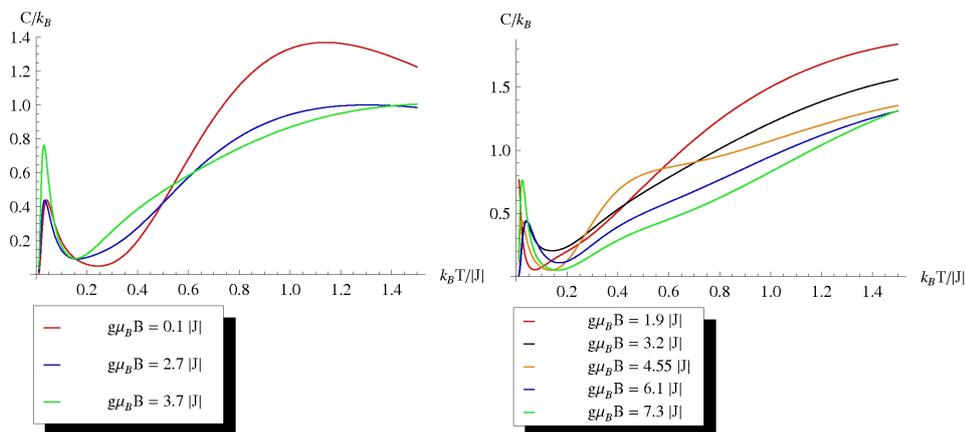
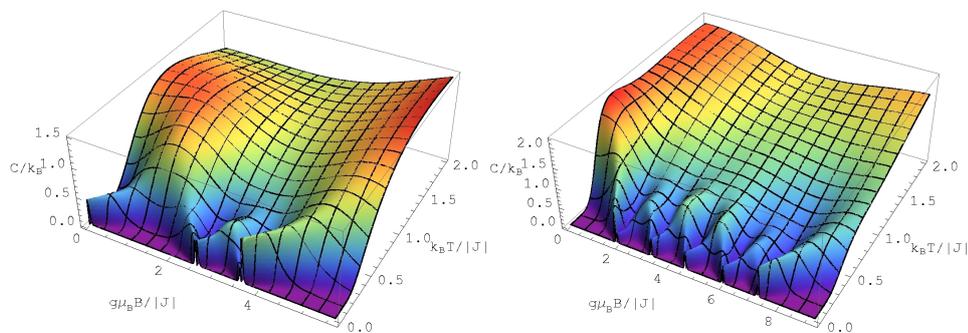
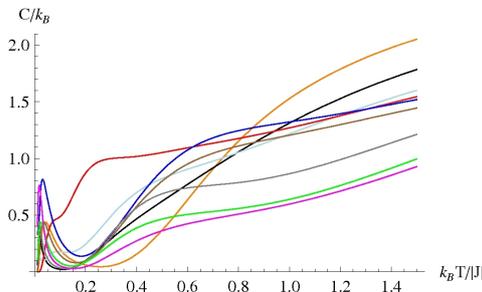
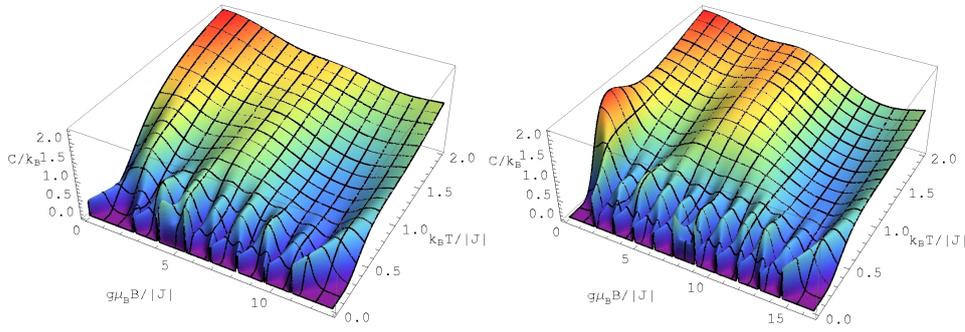
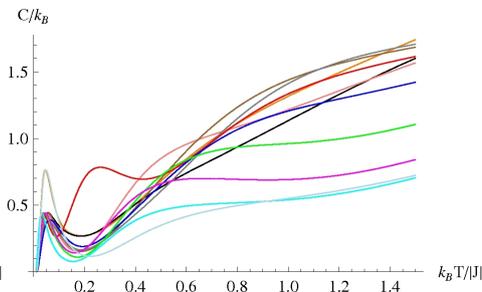


Abbildung 8.7: Pentagon, $s = 2$

Abbildung 8.8: Pentagon, $s = 1/2$ Abbildung 8.9: Pentagon, $s = 1$



- $g\mu_B B = 0.1$ [J]
- $g\mu_B B = 2.6$ [J]
- $g\mu_B B = 3.9$ [J]
- $g\mu_B B = 4.65$ [J]
- $g\mu_B B = 5.4$ [J]
- $g\mu_B B = 6.7$ [J]
- $g\mu_B B = 8.2$ [J]
- $g\mu_B B = 9.6$ [J]
- $g\mu_B B = 10.9$ [J]



- $g\mu_B B = 1.8$ [J]
- $g\mu_B B = 3.2$ [J]
- $g\mu_B B = 4.6$ [J]
- $g\mu_B B = 6.0$ [J]
- $g\mu_B B = 7.4$ [J]
- $g\mu_B B = 8.15$ [J]
- $g\mu_B B = 9.1$ [J]
- $g\mu_B B = 10.45$ [J]
- $g\mu_B B = 11.85$ [J]
- $g\mu_B B = 13.2$ [J]
- $g\mu_B B = 14.6$ [J]

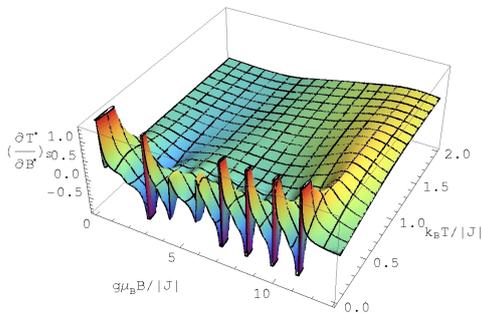


Abbildung 8.10: Pentagon, $s = 3/2$

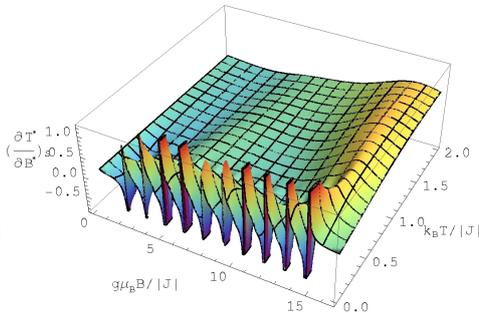


Abbildung 8.11: Pentagon, $s = 2$

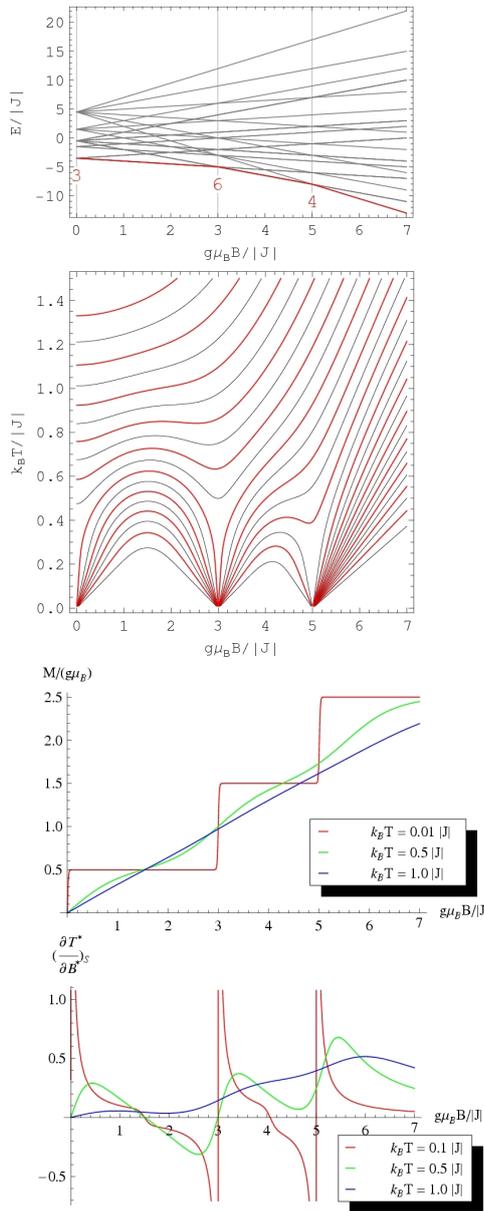


Abbildung 8.12: Bitetraeder, $s = 1/2$

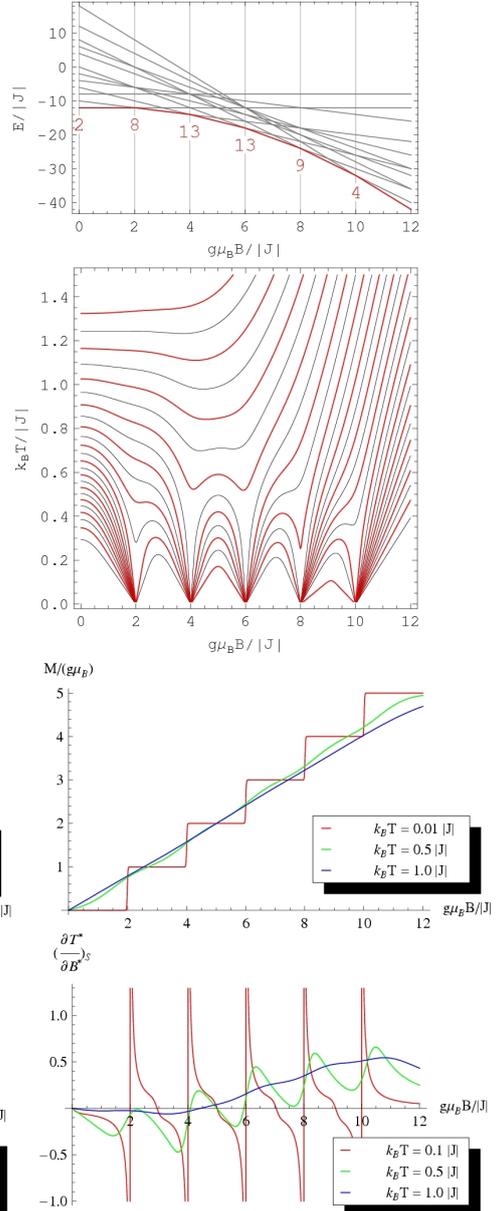


Abbildung 8.13: Bitetraeder, $s = 1$

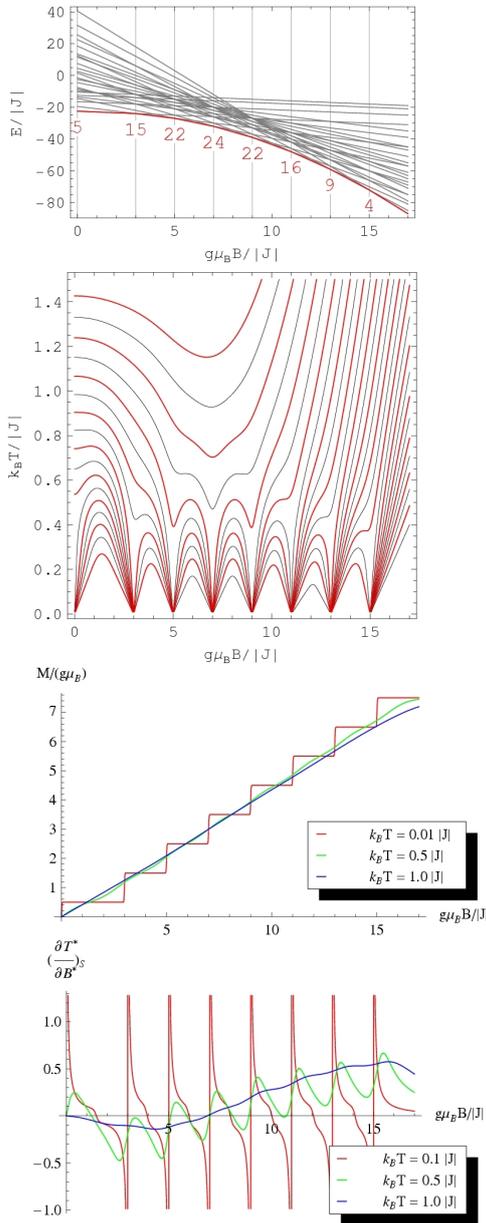


Abbildung 8.14: Bittraeder, $s = 3/2$

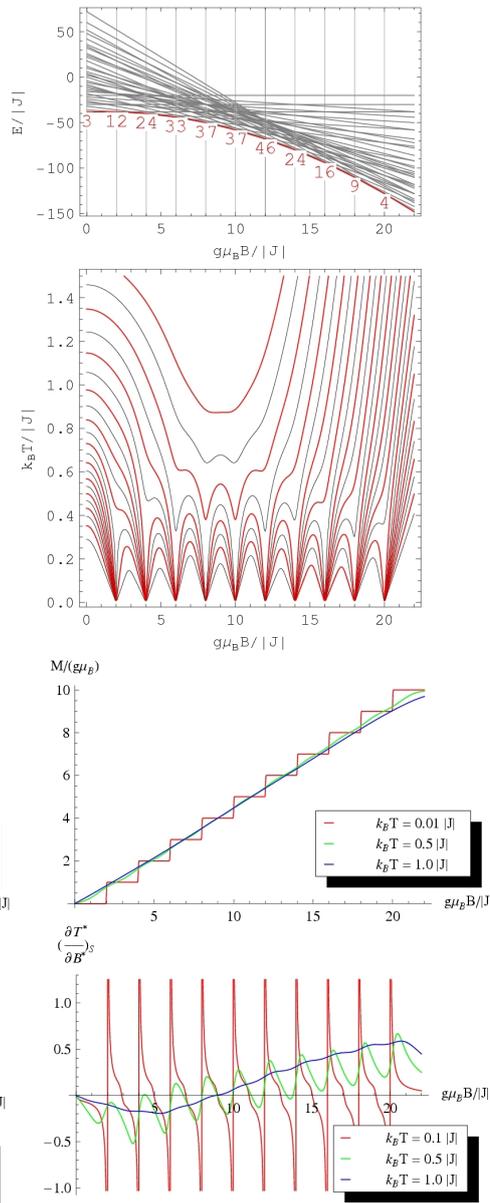


Abbildung 8.15: Bittraeder, $s = 2$

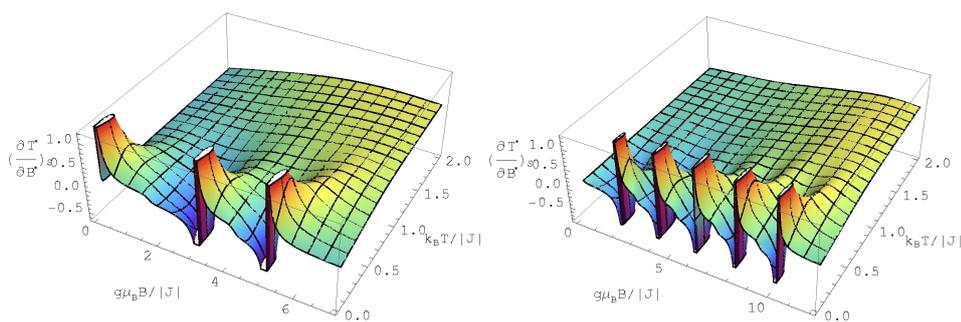
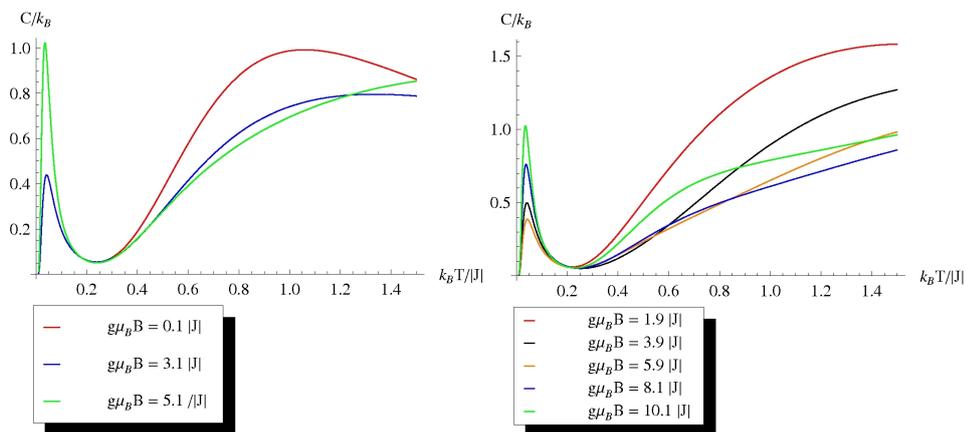
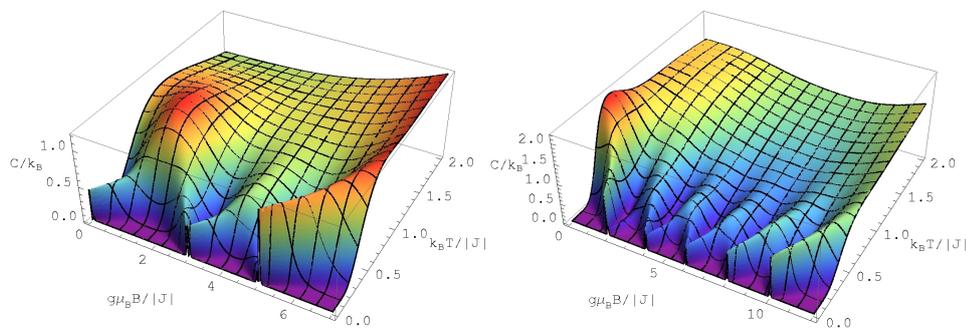


Abbildung 8.16: Bitetraeder, $s = 1/2$

Abbildung 8.17: Bitetraeder, $s = 1$

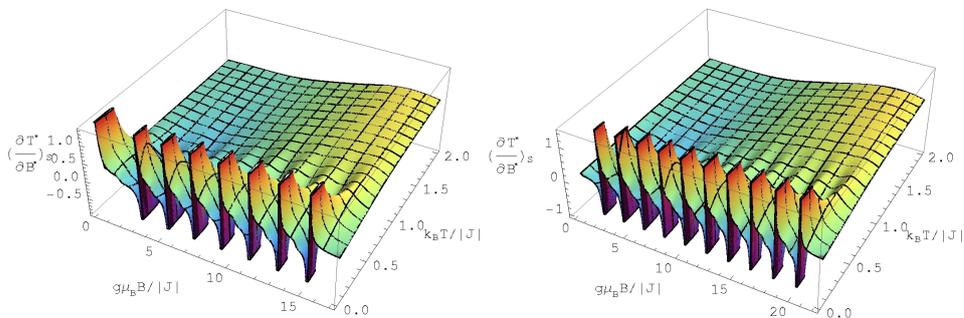
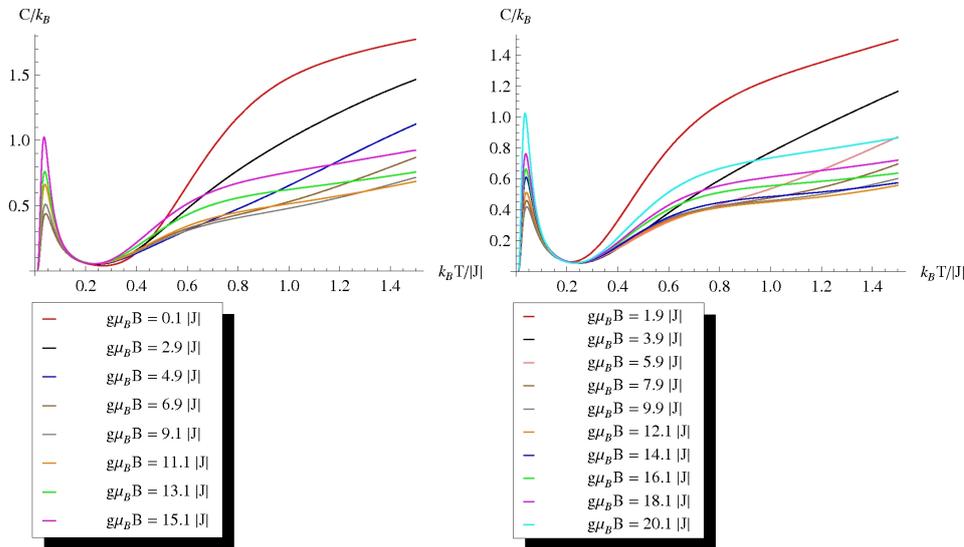
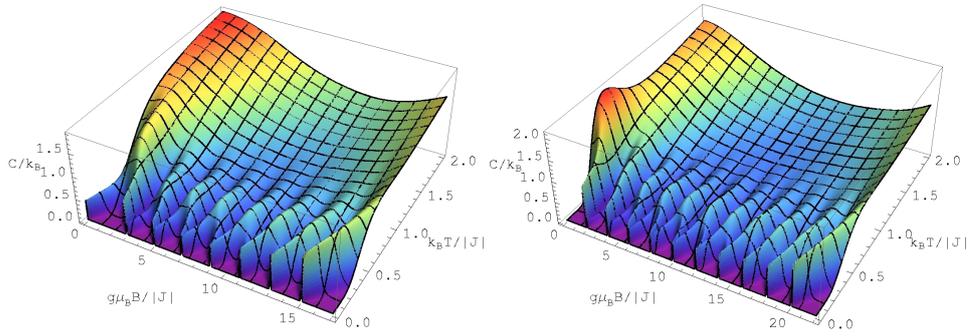


Abbildung 8.18: Bitetraeder, $s = 3/2$

Abbildung 8.19: Bitetraeder, $s = 2$

der potenziellen Wechselwirkungsmöglichkeiten bei gegebener Anzahl der Spins. Beim Pentagon, wie in jedem Ring, wechselwirkt jeder Spin nur mit seinem linken und seinem rechten nächsten Nachbarn. Von vier möglichen Kopplungen werden nur zwei realisiert. Beim Trigon dagegen werden zwar ebenfalls nur zwei, aber damit auch alle Kopplungsmöglichkeiten ausgenutzt, was zu einer höheren Entartung an den Grundzustandskreuzungen führt, sogar für kleinere Spinquantenzahlen (siehe Abb. 6.12). Dieses Prinzip bewahrheitet sich auch für den Bitetraeder, der die höchsten Grundzustandsentartungen liefert von allen bisher untersuchten Spinsystemen.

Kapitel 9

7 Spins

In diesem Kapitel untersuche ich exemplarisch ein frustriertes Spinsystem, das aus zwei gekoppelten Tetraedern besteht. Diese sollen im Gegensatz zum Bitetraeder aus dem vorherigen Kapitel an der Spitze miteinander verbunden sein (siehe Abb. 9.1). Ein Tetraeder zeichnet sich dadurch aus, dass jeder seiner Einzelspins mit allen drei potenziellen Austauschpartnern in Wechselwirkung tritt. Die Grundzustandsentartungen sowie die Kühlrate sind somit hoch. Koppelt man zwei Tetraeder so miteinander, dass sie eine Spitze gemeinsam haben, so hat diese nun nicht mehr drei, sondern sechs Wechselwirkungspartner. Die Magnetokalorik eines solchen, vielversprechenden Systems soll nun untersucht werden. Aus Rechenzeitgründen beschränke ich die Betrachtungen auf die Spinquantenzahlen $s = 1/2$ und $s = 1$.

9.1 Doppelter Tetraeder

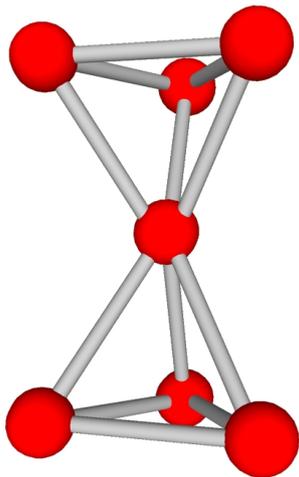


Abbildung 9.1: Doppelter Tetraeder

Bereits bei $g\mu_B B = 0$ ist der Grundzustand des doppelten Tetraeders mehrfach entartet und die Entartung nimmt mit der Spinquantenzahl zu: für $s = 1/2$ (Abb. 9.2) beträgt sie $d_0 = 4$ und für $s = 1$ (Abb. 9.3) sogar $d_0 = 9$. Ist der Einzelspin $s = 1/2$, so beträgt der maximale Gesamtspin bei sieben Wechselwirkungspartnern $(N \cdot s) = 7/2$. Der Grundzustand des Spin-1/2-Systems ist durch die Gesamtspinquantenzahlen $S = 1/2$ und $M = \pm 1/2$ definiert. Das erklärt, wie bei allen vorherigen Systemen mit ungerader Anzahl der Einzelspins, das Verhalten der Isentropen bei $g\mu_B B = 0$ (siehe zweitoberste Bilder) und den halben Sprung der Magnetisierung für $s = 1/2$ für $k_B T = 0.01 |J|$ und $g\mu_B B = 0$, der sich aus der Beziehung 3.20 ergibt, wobei hier $M = -1/2$ ist. Wie im Fall des Trimers wird das Energieniveau zu $M = -1$ zum Grundzustandsniveau des Spin-1-Systems, sobald $B > 0$. Aus

diesem Grund macht die Magnetisierung für $g\mu_B B = 0$ einen Sprung um $1 g\mu_B$ (siehe dritte Bilder von oben).

Betrachtet man die erste bzw. die ersten beiden Grundzustandskreuzungen, so fällt auf, dass sich für beide hier untersuchten Spinquantenzahlen mehrere Zeeman-Niveaus an einer Stelle kreuzen. Dies hat nicht nur eine sehr hohe Entartung zur Folge von $d_0 = 9$ für $s = 1/2$ und $d_0 = 25$ für $s = 1$ (siehe oberste Bilder), sondern auch eine durch die Beziehung 3.20 definierte, doppelte Sprunghöhe der Magnetisierung bei $k_B T = 0.01 |J|$.

Das doppelte Tetraeder weist für beide hier betrachteten Spinquantenzahlen eine bzgl. seiner magnetokalorischen Eigenschaften auffallende Zweiteilung auf. Für $s = 1/2$ befindet sich zwischen der ersten und der letzten und für $s = 1$ zwischen der zweiten und der dritten Grundzustandskreuzung eine auffällig große Energielücke. In diesen zwei Bereichen weist es sehr unterschiedlichen magnetokalorischen Eigenschaften auf.

1. Bereich 1: Bis zu dieser Energielücke verhält sich das doppelte Tetraeder wie ein normales Tetraeder, also wie ein frustriertes System (siehe Kapitel 7.2). Die Grundzustandsentartungen sind deutlich höher als im Bereich 2, die Änderungsraten der Entropie mit dem Feld sind denen des Tetraeders sehr ähnlich. Die für Tetraeder typischen sehr steilen und sehr eng und parallel zueinander verlaufenden Isentropen, die über die ganze Temperaturskala bis direkt oberhalb der kritischen Felder auf $k_B T \rightarrow 0$ abfallen, ebenfalls.
2. Bereich 2: Oberhalb der Energielücke verhält sich das doppelte Tetraeder wie ein bipartites System, oder genauer gesagt, wie ein Dimer. Die Entartungen an den Grundzustandskreuzungen betragen $d_0 = 2$. Die Entropie wächst hier nicht so stark an wie im Bereich 1, was man aus der Dichte der Isentropen ableiten kann (siehe Isentropenbilder). Die Steigung der Entropiefunktion ist hier deutlich geringer als im Bereich 1 und die Magnetisierungssprünge sind nur einfach und nicht doppelt.

Die charakteristische Verlauf der Zeeman-Niveaus, der zur Ausbildung der oben erwähnten Energielücke führt, teilt auch die Magnetisierungskurve für größere Spinquantenzahlen (hier $s = 1$) in zwei Teile. So verläuft sie für höhere Temperaturen $k_B T = 1 |J|$ z.B. (blaue Linie, zweituntersten Bild der Abb. 9.5) nicht mehr linear, sondern weist eine Stufe auf bei ca. $g\mu_B B = 5 |J|$. Für $k_B T = 0.01 |J|$ ergibt sich für beide s ein besonders langes Plateau zwischen der letzten Grundzustandskreuzung des Bereichs 1 und der ersten des Bereichs 2.

Die Wärmekapazität, die man den Abbildungen 9.4 und 9.5 entnehmen kann, hat ihr Maximum in der Mitte des jeweils betrachteten Magnetfeldbereichs, so dass die kühlenartigen lokalen Minima in den Bereichen der Peaks der Kühlrate entsprechend unterschiedlich ausfallen. Ihre Tiefe und vor allem Breite (siehe mittlere Bilder) nimmt mit zunehmendem Magnetfeld zu. Die oben erwähnte Zweiteilung erkennt man auch an dem Verlauf der Peaks der Kühlrate (unterste Bilder).

9.2 Fazit

Das doppelte Tetraeder weist eine Besonderheit auf: es ist von seiner Geometrie her eine Art Dimer aus zwei Tetraedern. Seine Magnetokalorik zeigt die typischen Charakteristika dieser beiden Spinsysteme, also sowohl die eines frustrierten als auch die eines bipartiten Systems. Die frustrierte Komponente (Bereich 1) zeigt eine Abhängigkeit der Höhe der Grundzustandsentartungen von s . Die bipartite Komponente (Bereich 2) weist im Gegensatz dazu keine solche Abhängigkeit auf.

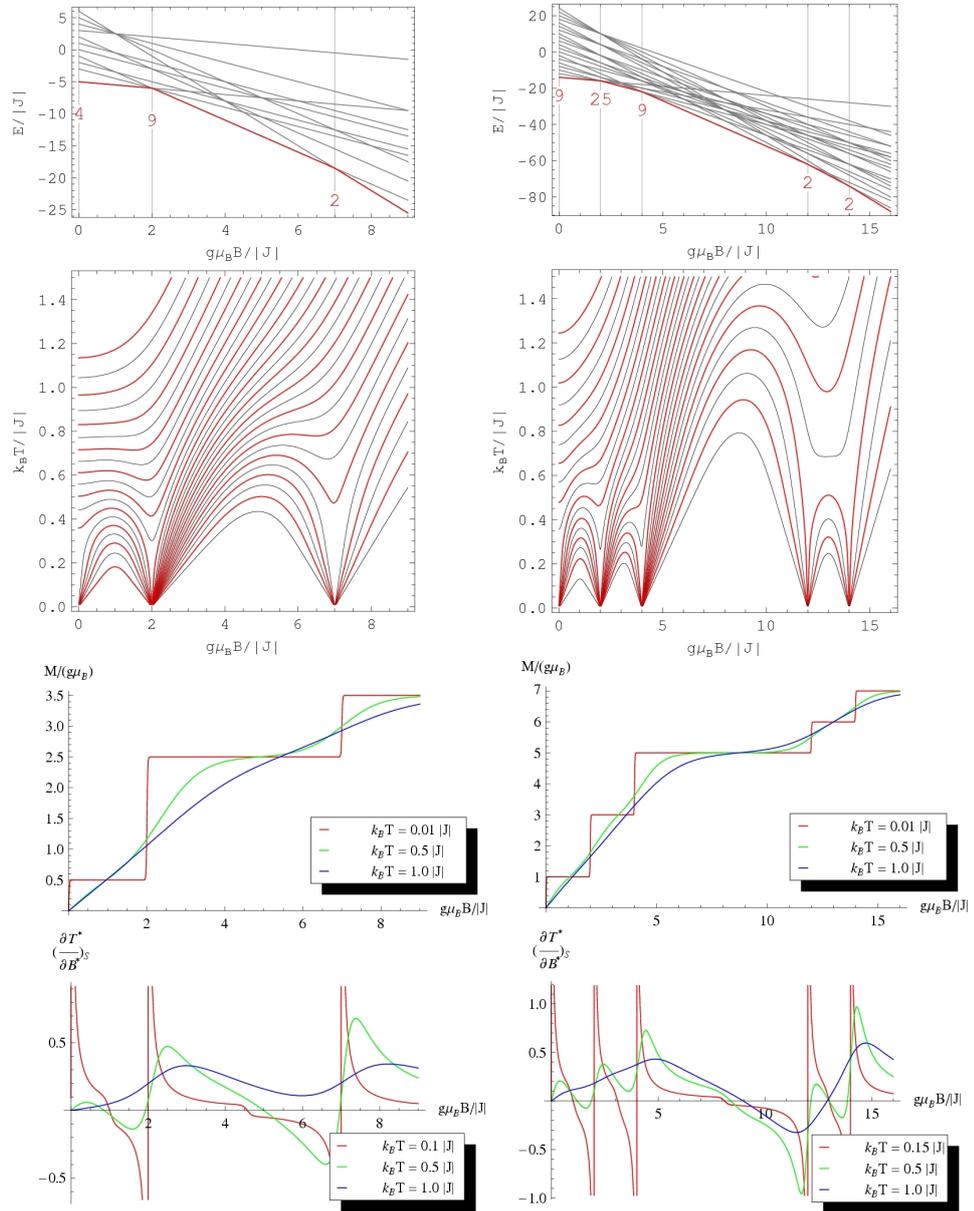


Abbildung 9.2: dop. Tetraeder, $s = 1/2$

Abbildung 9.3: dop. Tetraeder, $s = 1$

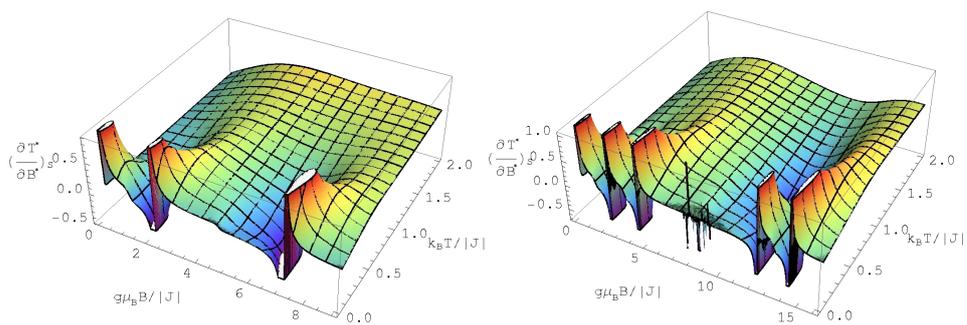
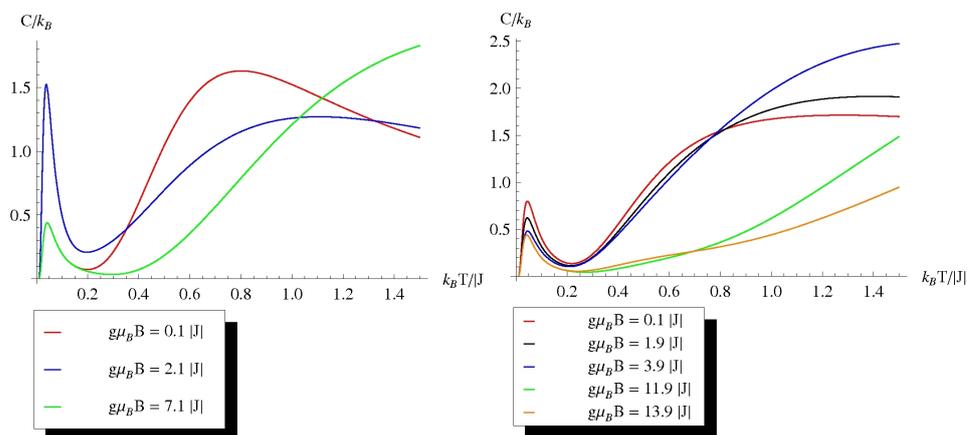
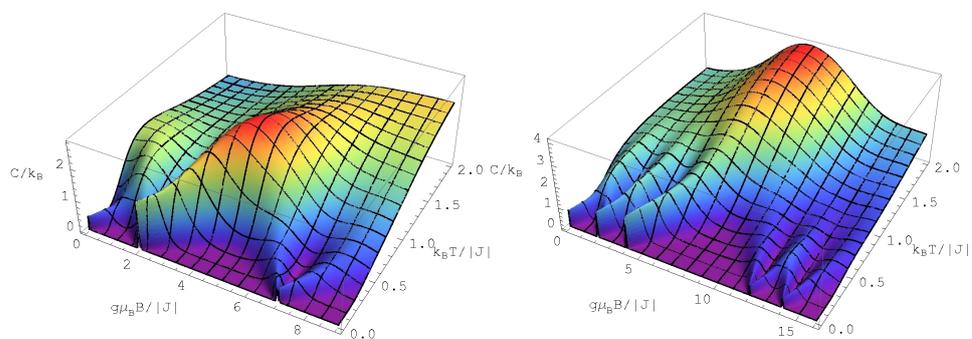


Abbildung 9.4: dop. Tetraeder, $s = 1/2$

Abbildung 9.5: dop. Tetraeder, $s = 1$

Kapitel 10

12 Spins

Bei einem Spinsystem mit zwölf Spins wächst die Dimension der zu diagonalisierenden Heisenberg-Hamiltonmatrix aufgrund der Beziehung 2.3 mit wachsender Spinquantenzahl enorm an: für $s = 1/2$ beträgt sie $\dim(H) = 4096$, für $s = 1$ ist $\dim(H) = 531441$ und für $s = 3/2$ bereits $\dim(H) = 16777216$. Trotz der Ausnutzung von Symmetrien des zugrundeliegenden Hamiltonians (siehe 2.4.3) ist bereits bei $s > 1/2$ mit den mir zur Verfügung stehenden Mitteln und Hardware-Ressourcen das Ende des Machbaren erreicht. Aus diesem Grund untersuche ich in diesem Kapitel Spinsysteme ausschließlich zur Spinquantenzahl $s = 1/2$.

Miteinander verglichen werden ein Ausschnitt aus dem Kagomé (siehe Abb. 10.1) [27] und ein Ikosaeder (siehe Abb. 10.2) [2].

10.1 Ausschnitt aus dem Kagomé

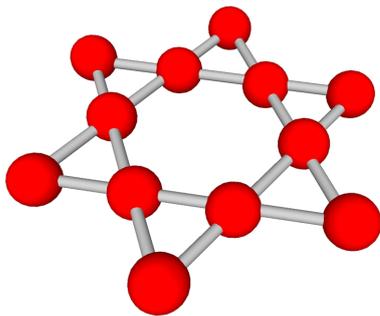


Abbildung 10.1: Ein Ausschnitt aus dem Kagomé.

Der betrachtete Ausschnitt aus dem Kagomé ist ein Repräsentant eines netzartigen Spinsystems. Das eigentliche Kagomé ist ein unendlich ausgedehntes Netz, in dem jeder Spin vier Wechselwirkungspartner hat. Aufgrund seiner Größe ist es für eine exakte Berechnung nicht geeignet. In dem von mir gewählten Ausschnitt reduziert sich die Anzahl der Wechselwirkungen für sechs der insgesamt zwölf Spins auf zwei Wechselwirkungspartner pro Spin. Die übrigen sechs Spins haben nach wie vor jeweils vier Austauschpartner.

Die Ergebnisse meiner Berechnungen des Kagomé-Ausschnitts sind in den vier Bildern der Abbildung 10.3 graphisch dargestellt. Zunächst fällt auf dem obersten Bild eine enorm hohe Zahl von Zeeman-Niveaus auf, die - zumindest bei der Linibreite und bei der geringer Skalierung der Energieachse - nahezu ein Energiekontinuum bilden. An den Stellen der Kreuzungen kreuzen sich nicht mehr nur zwei

benachbarte Niveaus (von der ersten Kreuzung abgesehen), wie dies beispielsweise bei bipartiten Systemen der Fall ist, sondern es liegen z.T. mehrere hundert Niveaus zwischen den sich kreuzenden Termen (siehe Tab. 10.1).

Trotz der, gemessen an den bisherigen Spinsystemen, relativ großen Anzahl von bis zu vier Wechselwirkungspartnern, weist der Kagomé-Ausschnitt sehr niedrige Entartungen auf. Die höchste Entartung von $d_0 = 3$ an der ersten Grundzustandskreuzung wird von einer geringen Energielücke relativiert, die sich zwischen dieser und der nächsten Grundzustandskreuzung befindet. Der gleiche Effekt ist bei der nächsten Grundzustandskreuzung zu erkennen. Es tritt ein Phänomen auf, das ich bereits am Beispiel des Pentagons detailliert beschrieben habe. Die kleine Energielücke „verdrängt“ die deltaförmigen lokalen Entropieminima. Die Entropie nimmt in den Bereichen zwischen der ersten und der zweiten sowie zwischen der zweiten und der dritten Grundzustandskreuzung relativ hohe Werte an, so dass die Steigung der Entropiefunktion mit dem Feld bei konstanter Temperatur sehr gering ausfällt. Dies hat entsprechend geringe Kühlraten zur Folge (siehe unterste Bilder). Betrachtet man exemplarisch die direkte Umgebung der ersten Grundzustandskreuzung für die feste Temperatur $k_B T = 0.1 |J|$, so ist die Steigung der Isentropen bis zum Kreuzungspunkt zunächst positiv und relativ groß und die Kühlrate damit, wegen 3.6, negativ (siehe Abb. 10.3 unterstes Bild). Steigert man nun das Magnetfeld, so ist die Steigung der Isentropen immer noch positiv, aber wesentlich geringer, da der Höhenunterschied im Sinne von Höhenlinien der Entropie sehr klein ausfällt. Die Kühlrate bleibt somit immer noch bei einem negativen Wert und es kommt zu keinem Nulldurchgang, wie es in den bisherigen Beispielen der Fall war. Die kleine Energielücke „stopft“ also die Stellen minimaler Entropien zwischen den ersten beiden Grundzustandskreuzungen mit Stellen höherer Entropie zu. Da zwischen den darauf folgenden Grundzustandskreuzungen die Energielücken größer sind, fallen die Kühlraten auch deutlich größer aus, als im Fall der ersten beiden Kreuzungen, auch wenn die Entartungen hier nur $d_0 = 2$ betragen.

Die Magnetisierungskurve für den Fall $k_B T = 0.01 |J|$ zeigt, aufgrund der nicht-äquidistanten Lage der Grundzustandskreuzungen, sehr unterschiedlich lange Plateaus. Die Schritthöhe hin zur Sättigung ist aber jeweils von der Größe $1 g\mu_B$. Betrachtet man die Bilder der Wärmekapazität in der Abbildung 10.4, so fällt eine sehr unterschiedliche Tiefe und Breite der „Kuhlen“ der Wärmekapazität auf, die für die ersten drei kritischen Magnetfelder besonders schmal und flach sind (und somit relativ hohe Werte der Wärmekapazität symbolisieren). Hohe Werte der Wärmekapazität vermindern wegen der geltenden Antiproportionalität die Kühlrate an diesen Stellen. Betrachtet man die Kurven der Kühlrate für höhere Temperaturen, hier exemplarisch $k_B T = 0.5 |J|$ und $k_B T = 1 |J|$ (s. Abb. 10.3, unterstes Bild), so fallen die Peaks für die darunter liegenden Temperaturen im Bereich der ersten drei Grundzustandskreuzungen vergleichbar groß aus.

Die Kühlrate des Kagomé-Ausschnitts ist im Bereich $k_B T < 0,5 |J|$ eher gering. Für die darüberliegenden Temperaturen strebt sie, wegen des nahezu linearen Verlaufs der Isentropen, wie im Falle des Paramagneten einen konstanten Wert an. Die maximalen Kühlraten, die man der Abbildung 10.3 entnehmen kann, sind in

Niveau	EEW	M	kreuzt	$g\mu_B B_{k_i}$	$E(g\mu_B B_{k_i})$	d_0	$\sum_i d_{0_i}$
1	-9	0	1	0	-9	2	2
2	-8.48066	-1	1	0.519339	-9	1	3
16	-7.65892	-2	2	0.821741	-9.3024	1	2
51	-6.21173	-3	16	1.44719	-10.5533	1	2
216	-2.37622	-4	51	3.83551	-17.7183	1	2
511	3	-5	216	5.37622	-23.8811	1	2
608	9	-6	511	6	-27	1	2

Tabelle 10.1: Mit Mathematica berechnete Werte für den Kagomé-Ausschnitt, die beschreiben: welches Zeeman-Niveau (Niveau-Nummer: 1.Spalte) zum ursprünglichen Energieeigenwert EEW (2.Spalte) und zu $M = (M\text{-Wert aus der 3.Spalte})$ welches bisherige Grundniveau (Niveau-Nr: 4.Spalte) beim kritischen Magnetfeld $g\mu_B B_{k_i}$ (5.Spalte) kreuzt. Die Kreuzung ist energetisch bei $E(g\mu_B B_{k_i})$ (6.Spalte) positioniert. Der Zeeman-Term aus der 1. Spalte weist eine Entartung auf von d_0 (7.Spalte) und an der Stelle der Grundzustandskreuzung summieren sich die Entartung aller sich kreuzenden Terme zu $\sum_i d_{0_i}$ (letzte Spalte). Energien und Magnetfelder werden in Einheiten von $|J|$ gemessen.

den nächsten Umgebungen der zu der vierten, der fünften und der sechsten Grundzustandskreuzung zugehörigen kritischen Felder zu verzeichnen. Hier sind zwischen den Entropiesingularitäten ausgeprägte Entropieminima vorhanden, so dass die Steigung der Entropiefunktion für feste Temperaturen, hier für $k_B T = 0.1 |J|$, die maximalen Werte annimmt.

10.2 Ikosaeder

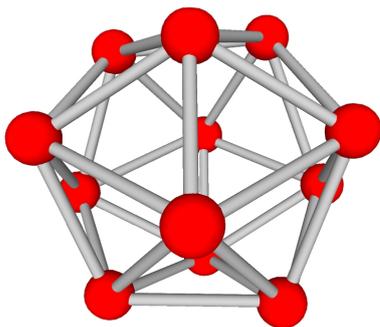


Abbildung 10.2: Ikosaeder

Die Abbildungen 10.5 und 10.6 zeigen die Observablen des Ikosaeders, eines räumlich aufgebauten, hochsymmetrischen Spinsystems, in dem jeder Einzelspin genau fünf Wechselwirkungspartner hat (siehe Abb. 10.4). Aufgrund dieser Beschaffenheit sind seine nichtgleichen Energieeigenwerte bei $g\mu_B B = 0 |J|$ nicht so stark über das gesamte geschlossene Intervall von der kleinsten bis zur größten Energie verteilt wie beim Kagomé-Ausschnitt. Wegen derselben Gesamtzahl der Energieeigen-

werte weisen sie im Fall des Ikosaeders höhere, auffällig symmetrisch verteilte Entartungen auf. Ähnlich wie beim Ausschnitt aus dem Kagomé sind die Energielücken zwischen den Grundzustandskreuzungen klein, besonders zwischen der zweiten und der dritten sowie zwischen der dritten und der vierten Kreuzung. Die Änderungsrate der Entropiefunktion mit dem Feld für feste Temperaturen

$k_B T = 0.1 |J|$ (siehe Abb. 10.5, zweites Bild von oben) ist somit geringer als wenn zwischen den Entropie-Singularitäten an den Orten der Grundzustandskreuzungen ausgeprägtere Minima vorhanden wären. Die Kühlrate fällt damit trotz Entartungsmaxima, die deutlich höher sind, als die des Kagomé-Ausschnitts, auf ähnliche Werte, wie bei diesem.

Die Magnetisierung verläuft in $1 g\mu_B$ -hohen, nicht äquidistanten Sprüngen. Die „Kuhlen“ der Wärmekapazität (siehe Abb. 10.6) sind im mittleren Magnetfeldbereich breiter, als an den Rändern des betrachteten Magnetfeldintervalls. Zu den Rändern hin werden die kuhlenartigen Minima zudem flacher und die Werte der Wärmekapazität damit höher. Die Peaks der Kühlrate fallen größer und im mittleren Magnetfeldbereich, an Stellen der Entartungsmaxima, breiter aus als beim Kagomé-Ausschnitt. Für Temperaturen oberhalb von $k_B T = 0,4 |J|$ ist die Kühlrate bis zum Sättigungsfeld fast durchgehend positiv und weist, mit wachsender Temperatur, eine zunehmend konstante Steigung auf. Dafür verantwortlich ist die Änderungsrate der Entropie mit dem Feld bei konstanter Temperatur (hier exemplarisch $k_B T = 1 |J|$, siehe Abb. 10.5). An dem Verlauf der Isentropen für diese Temperatur kann man ein relativ gleichmäßiges Gefälle der Entropiefunktion ablesen, was wegen des Faktors $-(\partial S/\partial B)_T$ für relativ konstante und positive Kühlraten verantwortlich ist. Die höchste Kühlrate für die feste Temperatur $k_B T = 0.1 |J|$, die man auf dem 2D-Plot der Kühlrate erkennen kann, ist beim Sättigungsfeld. Dort beträgt die Entartung „nur“ $d_0 = 4$, die Änderungsrate der Entropie mit dem Feld ist hier dafür aber am höchsten und der Wert der Wärmekapazität am geringsten.

10.3 Fazit

Beim Ikosaeder hat jeder der zwölf Spins mehr Wechselwirkungspartner als beim hier betrachteten Ausschnitt aus dem Kagomé. Dadurch weist er die höheren Entartungen auf. Kleine Energielücken in Bereichen zwischen den Grundzustandskreuzungen haben auf die Kühlrate eine stark dämpfende, reduzierende Wirkung, da sie eine große Steigung der Entropiefunktion in diesen Bereichen verhindern. Aus diesem Grund garantieren hohe Grundzustandsentartungen - und damit hohe Entropiewerte - allein keine hohen Kühlraten. Dafür muss eine möglichst große Steigung der Entropiefunktion mit dem Feld für feste Temperaturen gewährleistet sein. Dieses aber kann man nicht erreichen, wenn die zwischen den Grundzustandskreuzungen liegenden Entropieminima bereits hohe Entropiewerte aufweisen. Große Energielücken zwischen den Grundzustandskreuzungen sind dafür notwendig.

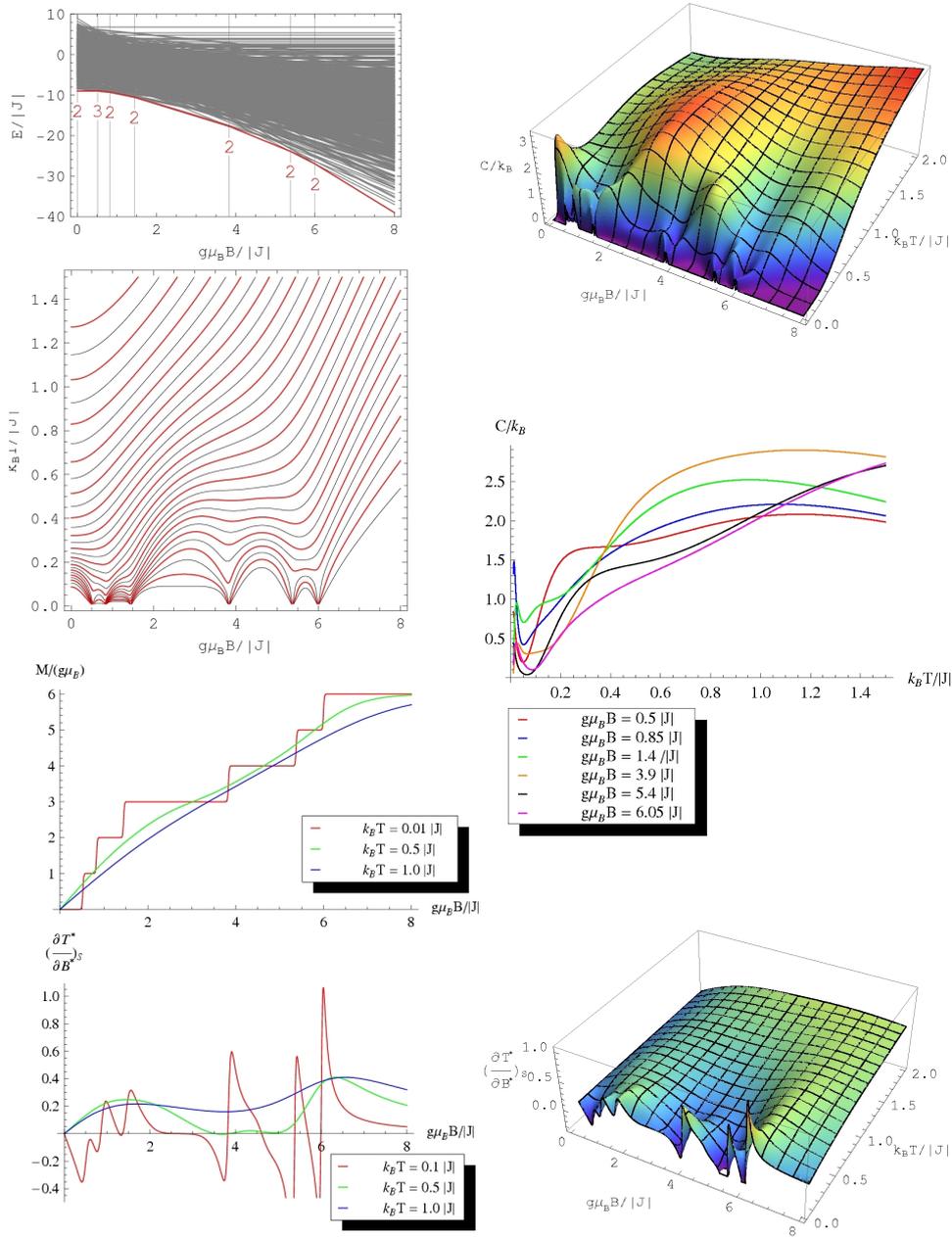


Abbildung 10.3: Kagomé-Ausschnitt, $s = 1/2$,
 Abbildung 10.4: Kagomé-Ausschnitt, $s = 1/2$

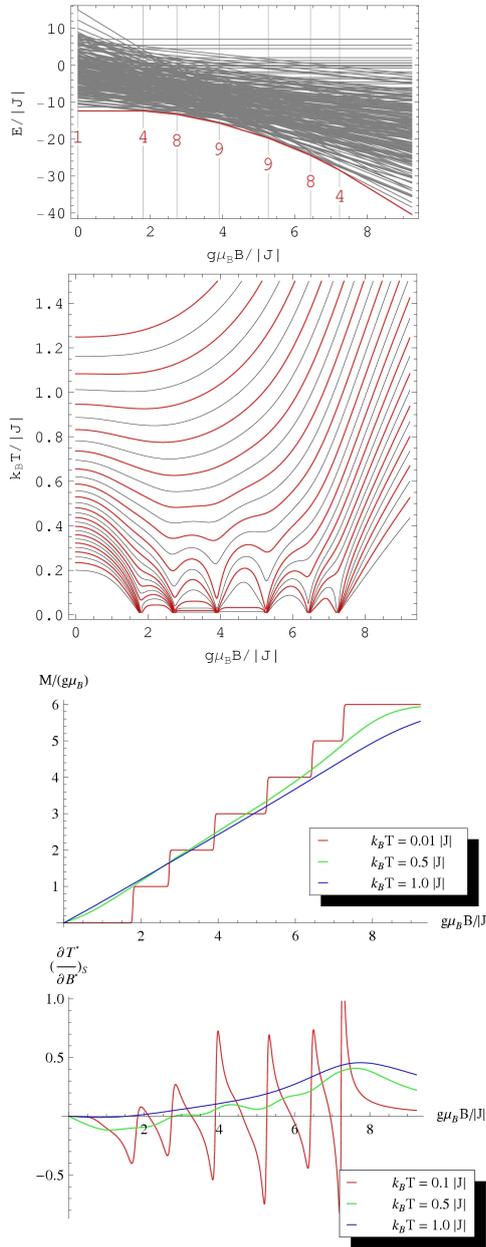


Abbildung 10.5: Iksaeder, $s = 1/2$

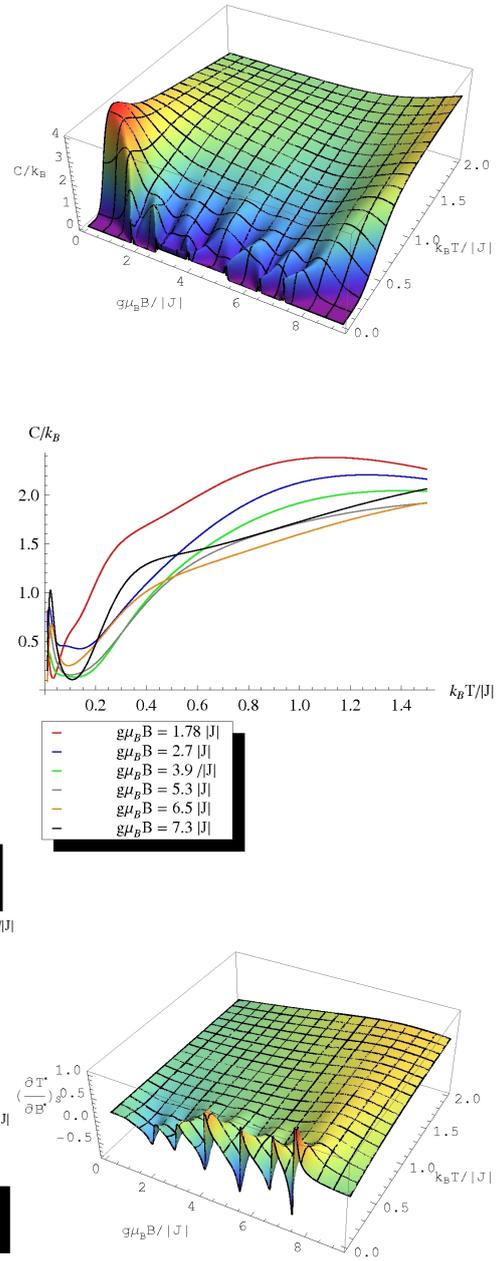


Abbildung 10.6: Iksaeder, $s = 1/2$

Teil III

Zusammenfassung und Ausblick

Kapitel 11

Zusammenfassung und Ausblick

11.1 Zusammenfassung

Antiferromagnetische Spinsysteme ermöglichen im Gegensatz zu ihren para- und ferromagnetischen Pendanten durch geringe Variationen des Magnetfeldes um die Bereiche der Grundzustandskreuzungen (die für $g\mu_B B \neq 0$ den beiden anderen fehlen) bei gleicher Magnetisierungsrichtung nicht nur eine Kühlung, sondern auch eine Aufheizung des Systems. Das macht sie für magnetokalorische Betrachtungen besonders interessant. Zusammenfassend können die drei Fundamentalfragen dieser Diplomarbeit folgendermaßen beantwortet werden:

1. Um hohe Kühlraten im Bereich um den Temperaturnullpunkt erzielen zu können, ist primär eine möglichst hohe Entartung an den Stellen der Grundzustandskreuzungen notwendig. Die Entropie kann so an diesen Stellen sehr hohe Werte annehmen und die Änderungsrate der Entropie mit dem Magnetfeld bei fester Temperatur kann damit besonders groß ausfallen.
Die geometrische Anordnung der Einzelspins zu einem Spinsystem ist für die Magnetokalorik des jeweiligen Spinsystems nicht so entscheidend wie eine möglichst hohe Absättigung potenzieller Wechselwirkungsmöglichkeiten. Damit meine ich ein möglichst großes Verhältnis von realisierten Wechselwirkungen zu potenziellen Austauschmöglichkeiten unter den Spins eines Spinsystems. Spinsysteme, bei denen dieses Verhältnis gleich eins ist, bei denen also jeder Spin mit jedem anderen wechselwirkt, weisen eine Zustandsdichte auf, die an minimal vielen Stellen zwischen minimalen und maximalen Energieeigenwert lokalisiert ist. Sie liefern - bei gleicher Spinquantenzahl und Anzahl der Einzelspins - die höchsten Grundzustandsentartungen.
2. Frustrierte Spinsysteme weisen wesentlich interessantere magnetokalorische Eigenschaften auf als bipartite Spinsysteme, deren Zeeman-Niveaus für $g\mu_B B > 0$ in der Regel nicht entartet sind. Die Grundzustandsentartungen der bipartiten Systeme sind für $g\mu_B B > 0$ von der Spinquantenzahl s und von der Anzahl der Einzelspins N unabhängig. Das einzige, das sich mit

diesen beiden Größen hier ändert, ist die Anzahl der Grundzustandskreuzungen auf der Magnetfeldskala und damit die Anzahl derjenigen kritischen Magnetfeldstärken, die eine Phasengrenze zwischen der Kühl- und der Heizphase definieren in Abhängigkeit von der Magnetisierungsrichtung.

Frustrierte Spinsysteme weisen in den meisten von mir untersuchten Fällen (außer beim Pentagon) eine deutliche Abhängigkeit von Spinquantenzahl und Spinanzahl auf. Dieser Effekt nimmt mit der Absättigung der potenziellen Wechselwirkungsmöglichkeiten für das jeweilige System zu. Beim Pentagon, das keine wesentliche Abhängigkeit der Entartungshöhe von der Spinquantenzahl aufweist, sind nur zwei von vier möglichen Wechselwirkungsmöglichkeiten ausgeschöpft. Beim Bitetraeder, einem System gleicher Anzahl von Einzelspins, sind es drei bis vier erfüllte Austauschmöglichkeiten und die Abhängigkeit von s und von N ist erfüllt. Beim Tetragon, das ebenfalls ein Ring ist und nur aus drei Spins besteht, sind alle möglichen Austauschmöglichkeiten realisiert und die oben erwähnte Abhängigkeit von der Spinquantenzahl und der Einzelspinanzahl ist stark ausgeprägt.

3. Hohe Grundzustandsentartungen und damit Entropiewerte alleine reichen für hohe Kühlraten nicht aus. Entscheidend ist die Steigung der Entropiefunktion. Die Wärmekapazität, die sich wegen der Beziehung 3.5 aus der Änderungsrate der Entropie mit der Temperatur beim konstant gehaltenen Magnetfeld ergibt, hat einen großen Einfluss auf die tatsächliche Größe der Kühlrate und bestimmt diese zusammen mit der Änderungsrate der Entropie mit dem Magnetfeld. Wegen der aus der Relation 3.5 resultierender Beziehung 5.1 sind die Entropie und ihre Änderungsraten mit dem Magnetfeld und mit der Temperatur die entscheidendsten die Kühlrate definierenden Faktoren, deren genaue Zusammensetzung über die Größe der Kühlrate entscheidet.

Als ein ebenfalls wesentlicher Faktor hat sich die Größe der Energielücken zwischen dem Grundniveau und der nächsthöheren Kreuzung im angeregten Niveau in den Magnetfeldbereichen zwischen den Grundzustandskreuzungen erwiesen. Ist diese klein, so kann sie die Kühlrate deutlich dämpfen, trotz einer hohen Entartung an den Grundzustandskreuzungen. Der Grund dafür ist, dass die Entropie in diesem Fall im Bereich zwischen den Grundzustandskreuzungen nicht stark genug abfallen kann und ihre Änderungsrate dadurch relativ klein ausfällt. Beim Kagomé-Ausschnitt und Ikosaeder kann in den betreffenden Magnetfeldbereichen entlang manchen Isentropen - unabhängig von der Magnetisierungsrichtung - keine Abkühlung bzw. Aufheizung erzielt werden. Die Temperatur bleibt hier beinahe konstant. Große Energielücken begünstigen somit die Kühlrate.

Um zu veranschaulichen, wie groß der Einfluß einer hohen Absättigung der Wechselwirkungsmöglichkeiten ist, stelle ich hier zum Abschluss dem bereits diskutierten Bitetraeder ein um nur eine einzige Wechselwirkung abgesättigteres Spinsystem gegenüber. Im Bitetraeder wechselwirken die drei Spins im Mittelteil

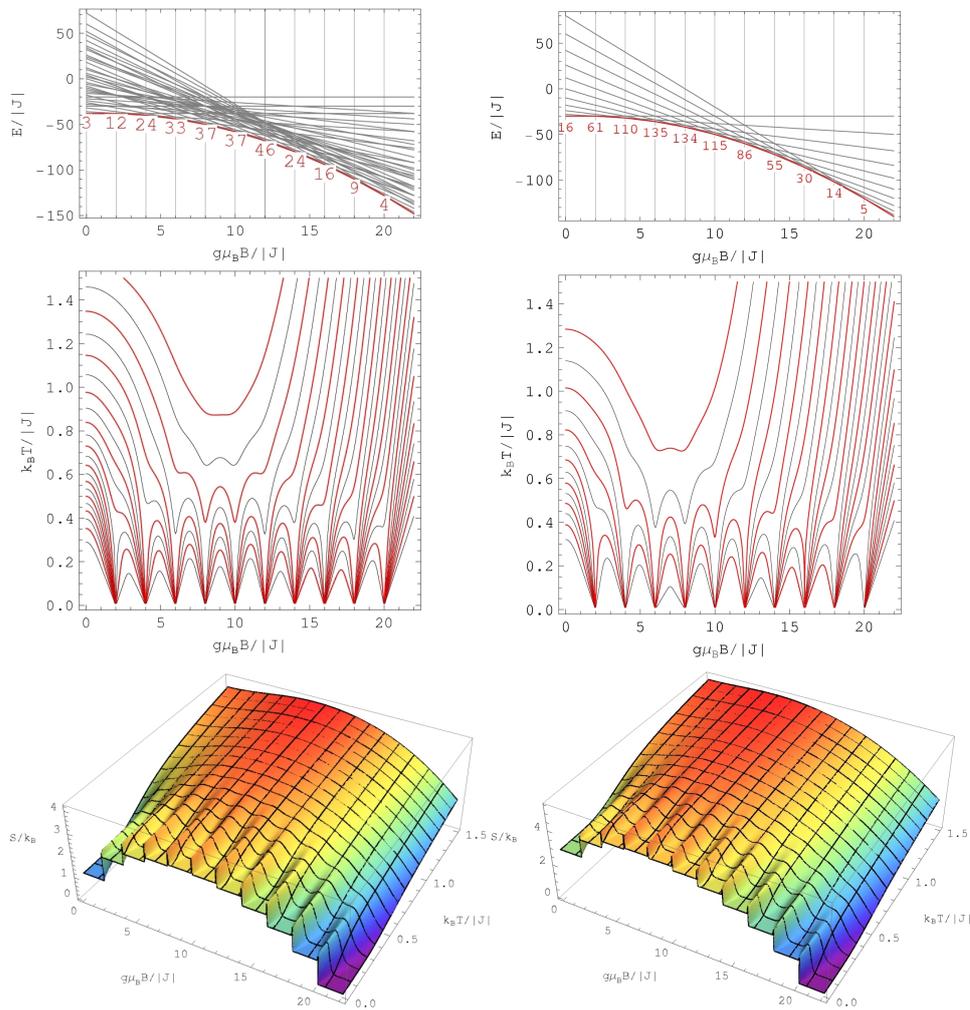


Abbildung 11.1: Bitetraeder, $s = 2$ Abbildung 11.2: Super-Bitetaeder, $s = 2$

des Moleküls mit allen anderen Spins. Die zwei Spins an den beiden Enden dagegen weisen eine Austauschmöglichkeit weniger auf, nämlich die miteinander. Genau diese Wechselwirkung maximiert die Absättigung der Wechselwirkungsmöglichkeiten in einem Super-Bitetaeder. Den Vergleich dieser beiden Spinsysteme veranschaulichen die Abbildungen 11.1 und 11.2.

Während die anderen, hier nicht dargestellten Observablen, wie Magnetisierung und Wärmekapazität relativ ähnlich ausfallen, ist der Unterschied in der Größe der Entartungen der Energieeigenwerte enorm. Da die Entropie mit dem Logarithmus der Entartung zunimmt, fällt der Unterschied in den Entropiewerten allerdings geringer aus als der Unterschied in den Entartungen.

11.2 Ausblick

Die Kühlrate frustrierter, antiferromagnetischer Spinsysteme kann mit der Anzahl der Spins, der Spinquantenzahl und vor allem mit der Absättigung der Wechselwirkungsmöglichkeiten enorm zunehmen. Durch die sich bietende Möglichkeit sehr große Kühlraten bei geringsten Variationen des Magnetfeldes und dies z.T. bei geringen Feldstärken zu erreichen, könnten solche Spinsysteme eines Tages eine bedeutende Rolle im Bereich der Kühltechnik spielen. Hier könnten sie die z.T. umweltbelastenden, herkömmlichen Kühlsysteme ersetzen. Ein Aspekt, der gerade im Zusammenhang mit der sehr aktuellen Klimaschutzdebatte überaus interessant ist. Dafür wäre allerdings die Erforschung der Magnetokalorik kleiner Spinsysteme für wesentlich höhere Temperaturen erforderlich, denn die hier untersuchten Phänomene spielen sich im Temperaturbereich von $T \rightarrow 0K$ ab und könnten damit ausschließlich zur Kühlung oder Aufheizung im Subkelvinbereich eingesetzt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] in *Magnetism goes Nano*, Vol. 36 of *Lecture Notes*, edited by S. Blügel, T. Brückel, and C. M. Schneider (Institute of Solid State Research, Jülich, 2005), Chap. Quantum Theory of Molecular Magnetism, pp. F1.1–F1.36, ISBN 3-89336-381-5.
- [2] J. Schnack, R. Schmidt, and J. Richter, *Phys. Rev. B* **76**, 054413 (2007).
- [3] A. Tishin, *J. Magn. Magn. Mater.* **316**, 351 (2007).
- [4] Risø DTU, www.PhysOrg.com (24.August.2007).
- [5] Risø DTU, www.scientistlive.com (12.Oktober.2007).
- [6] W. Nolting, *Quantentheorie des Magnetismus 1, Grundlagen* (Teubner, Stuttgart, 1986), Vol. 1, p. 18.
- [7] J. Schnack, *Vorlesung: Ausgewählte Konzepte des Magnetismus* (Universität Bielefeld, Bielefeld, SS 2007).
- [8] J. D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik* (de Gruyter, Berlin, 2006), p. 3.
- [9] S. Blundell, *Magnetism in condensed matter, Oxford master series in condensed matter physics* (Oxford Univ. Press, Oxford, 2006).
- [10] W. Nolting, *Statistische Physik*, Vol. 6 of *Grundkurs theoretische Physik* (Springer, Berlin, 2005).
- [11] H. Haken and H. C. Wolf, *Atom- und Quantenphysik : Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen* (Springer, Berlin, 2004).
- [12] W. Nolting, *Quantenmechanik Teil 2, Methoden und Anwendungen*, Vol. 5.2 of *Grundkurs theoretische Physik* (Springer, Berlin, 2006).
- [13] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (R. Oldenbourg Verlag GmbH, München, 1996).
- [14] W. Nolting, *Spezielle Relativitätstheorie, Thermodynamik*, Vol. 4 of *Grundkurs theoretische Physik* (Springer, Berlin, 2002).

- [15] W. Nolting, *Viel-Teilchen-Theorie*, Vol. 7 of *Grundkurs theoretische Physik* (Springer, Berlin, 2005).
- [16] W. Nolting, *Quantentheorie des Magnetismus 2, Modelle* (Teubner, Stuttgart, 1986), Vol. 2.
- [17] W. Nolting, *Quantenmechanik Teil 1, Grundlagen*, Vol. 5.1 of *Grundkurs theoretische Physik* (Verlag Zimmermann-Neufang, Ulmen, 1994).
- [18] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Quantenmechanik* (de Gruyter, Berlin, 1999), Vol. 1.
- [19] Wikipedia, *diverse Stichworte* (www.wikipedia.org, internet, 2007).
- [20] M. Höck, *Seminarvortrag: Marshall-Peierls sign rule, Theoreme von Lieb, Schultz und Mattis, Seminar zur Vorlesung: Ausgewählte Konzepte des Magnetismus, Prof. Dr. Jürgen Schnack* (Universität Bielefeld, Bielefeld, 2007).
- [21] W. Marshal, Proc. Royal. Soc. A (Lonon) **232**, 48 (1955).
- [22] E. H. Lieb and D. C. Mattis, J. Math. Phys. **3**, 749 (1962).
- [23] E. Lieb, T. Schulz, and D. Mattis, Annals of physics **16**, 407 (1961).
- [24] J. Schnack and M. Luban, Phys. Rev. B **63**, 014418 (2000).
- [25] J. Schnack, C. R. Chimie **10**, 15 (2005).
- [26] J. Schnack, *Gespräche zur Betreuung eines Diplomanden* (Universität Bielefeld, Bielefeld, 2007/2008).
- [27] J. Schulenburg *et al.*, Phys. Rev. Lett. **88**, 167207 (2002).
- [28] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Quantenmechanik* (de Gruyter, Berlin, 1999), Vol. 2.
- [29] K. Huang, *Statistical mechanics* (John Wiley & Sons, New York, 1987).
- [30] M. Brüger, *Diplomarbeit: Einfluss der Anisotropie auf die Eigenschaften magnetischer Moleküle am Beispiel ds Ni₄-Moleküls* (Universität Osnabrück, Osnabrück, 2003).
- [31] R. Schmidt, J. Schnack, and J. Richter, J. Magn. Magn. Mater. **295**, 164 (2005).
- [32] J. Schnack, J. Low. Temp. Phys. **142**, 279 (2006).
- [33] J. Schnack, R. Klingeler, V. Kataev, and B. Büchner, J. Magn. Magn. Mater. **310**, e397 (2007).